J.I. FRENKEL

KINETISCHE THEORIE DER FLÜSSIGKEITEN

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

J. I. FRENKEL

KINETISCHE THEORIE DER FLÜSSIGKEITEN

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

FRENKEL · KINETISCHE THEORIE DER FLÜSSIGKEITEN

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE

BAND 17

Kinetische Theorie der Flüssigkeiten

VON

J. I. FRENKEL

1957

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ, КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1945 ЛЕНИНГРАД

Die Übersetzung besorgten Herbert Friedrich und Werner Ludwig
Die wissenschaftliche Redaktion lag in den Händen von Dipl.-Ing. Hans R. Bachmann

Verantwortlicher Verlagsredakteur: I. Scholz

Printed in Germany
Lizenz-Nr. 206 · 435/41/56
Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Altenburg

Berichtigungen

Seite	33,	Zeile	12	v. u.,	lies:	Geschwindigkeit w (statt V)
,,	44,	,,	15	v. o.,	,, :	ln (statt lg; dreimal)
,,	159,	,,	6	v. u.,	,, :	$A_n = \sqrt{2\pi}\,\frac{l\,(-i z_n)}{F'\,(z_n)}$ (statt $\ldots = -\ldots$)
,,	256,	,,	5	v. o.,	,, :	$(Q = \tau_{in};\ V = \varphi_{in})$ (statt $\ldots \tau_{in}\ V \ldots$)
,,	264,	,,	12	v. o.,	,, :	Koordinate x (statt z)
,,	294,	,,	15	v. u.,	,, :	$\mathfrak{M} = [\mathfrak{E}_e \times \mathfrak{p}] = \ldots$
,,	355,	,,	15/16	v. o.,	,, :	VAN T'HOFF
,,	357,	,,	7	v. o.,	,, :	$\ldots = D\,\nabla^2 n - \ldots$
,,	357,	,,	8	v. o.,	,, :	$\nabla^2 n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}$
,,	488,	,,	13	v. u.,	,, :	$\zeta = \overline{\cos \varepsilon}$

Aus dem Vorwort des Autors

Die neueste Entwicklung der Theorie des flüssigen Zustandes ist — im Unterschied zu früheren Ansichten, die auf Analogien zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand basierten — gekennzeichnet durch die Verwandtschaft des flüssigen Zustandes mit dem festen (kristallinen) Zustand. Dies gilt wenigstens für Temperaturen, die nicht weit vom Kristallisationspunkt entfernt liegen.

Der scheinbare Gegensatz zwischen diesen beiden Aggregatzuständen wurde überbrückt durch den Nachweis von Festigkeitseigenschaften und einer gewissen Ordnung in den flüssigen Körpern einerseits und von Fluiditätseigenschaften und einer gewissen Unordnung in den festen (kristallinen) Körpern andererseits. Die kinetische Theorie der Flüssigkeiten muß daher eine Verallgemeinerung und Weiterentwicklung der kinetischen Theorie der Festkörper sein. Faktisch wäre es richtiger, beide unter der Bezeichnung „kondensierte Körper“ zusammenzufassen.

Im vorliegenden Buch ist das Hauptaugenmerk auf den flüssigen Zustand gerichtet; der feste Zustand wird nur (in den beiden ersten Kapiteln) hinsichtlich der Korrekturen betrachtet, die man an der klassischen Theorie der idealen Kristallgitter anbringen muß, um eine Brücke über die Kluft zu schlagen, die den festen vom flüssigen Zustand trennt.

Ich kam im Jahre 1924 bei der theoretischen Untersuchung von Prozessen wie der Verdampfung, der Diffusion und der Elektrizitätsleitung in festen Körpern bei hohen Temperaturen zu einer Neubearbeitung dieser klassischen Theorie. Dabei wurde die Annahme einer teilweisen Dissoziation des Kristallgitters in Atome auf Zwischengitterplätzen (nach JOFFE) und bewegliche „Leerstellen“ sowie die Vorstellung von der Wärmebewegung als einem Wechsel zwischen kleinen Schwingungen um gewisse Gleichgewichtslagen und sprunghafter Änderung dieser Gleichgewichtslagen in die kinetische Theorie der Realkristalle eingeführt. Dies ebnete den Weg zu einem richtigen Verständnis für den Charakter der thermischen Teilchenbewegung in flüssigen Körpern. Dieser Bewegung muß man nämlich einen Schwingungs-Diffusions-Charakter mit bedeutend schärfer ausgeprägter Diffusionskomponente zuschreiben, d. h. mit wesentlich schnellerer Verschiebung der Gleichgewichtslagen, die außerdem keine regelmäßige räumliche Anordnung besitzen.

Diese Konzeption bildet die molekular-kinetische Grundlage für eine phänomenologische Synthese des festen und des flüssigen Zustandes der Materie hinsichtlich ihrer mechanischen („zäh-elastischen“) Eigenschaften, wie sie bereits von MAXWELL für die amorphen Körper vorgeschlagen wurde. Bis zu der Arbeit von STEWART im Jahre 1928 über die Röntgenstrukturanalyse von flüssigen Körpern nahm man jedoch an, daß sich die Flüssigkeiten von den festen Körpern im thermodynamisch stabilen (kristallinen) Zustand scharf dadurch unterscheiden, daß bei den Flüssigkeiten keinerlei Regelmäßigkeit in der Anordnung und Orientierung der Atome oder Moleküle

vorhanden sei. Es zeigte sich jedoch, daß es sich mehr um einen Unterschied im Ordnungsgrad als um einen qualitativen Unterschied handelt, da auch die flüssigen Körper bei Temperaturen in der Nähe des Kristallisationspunktes einen erheblichen Grad von lokaler (Nah-) Ordnung in der Anordnung und Orientierung ihrer Moleküle zueinander besitzen. Dabei ist diese Ordnung schon vom gleichen Typ wie jene, die die zugehörigen Kristalle charakterisiert.

Während die Grundprinzipien der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten als mehr oder weniger gesichert anzusehen sind, befindet sich die quantitative Entwicklung der verschiedenen allgemeinen Fragen dieser Theorie noch im ersten Anfangszustand. Dies bezieht sich insbesondere auf Probleme wie die Theorie des Schmelzens und die Zustandsgleichung flüssiger Körper. Bisher ist es nicht gelungen, eine befriedigende quantitative Theorie der verschiedenen Flüssigkeitstypen zu schaffen, die verschiedenen Arten des molekularen Aufbaues und der Molekularkräfte entsprechen, obwohl in den letzten Jahren eine bedeutende Anzahl von Arbeiten veröffentlicht wurde, die diesem Problem gewidmet waren.

Unter diesen Bedingungen kann die Herausgabe eines Buches über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten verfrüht erscheinen. Zu meiner Rechtfertigung möchte ich folgende drei Gründe anführen: Erstens habe ich mich im Verlaufe der beiden letzten Jahrzehnte selbst mit Problemen beschäftigt, die mit der Theorie des flüssigen Zustandes zusammenhängen, wobei viele meiner Überlegungen bis heute unveröffentlicht blieben; zweitens besitzt bisher nur ein sehr begrenzter Kreis von Physikern und Chemikern ein richtiges Verständnis für die Prinzipien der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, während doch ein solches Verständnis für alle wichtig ist, die mit Stoffen im kondensierten Zustand arbeiten (vor allem auch für Ingenieure); und drittens wird eine Darlegung dieser neuen Theorie — auch schon in einer noch sehr rohen und unvollständigen Form — dazu beitragen, die Aufmerksamkeit anderer Wissenschaftler auf diesen Gegenstand zu lenken und so seine weitere Entwicklung zu beschleunigen.

Die Auswahl des in diesem Buch enthaltenen Materials wurde zum Teil durch die eigenen Interessen des Autors bestimmt und zum Teil auch durch den Umfang des Buches begrenzt. Verschiedene Probleme wurden dabei vielleicht ausführlicher behandelt, als sie es verdienen, während andere sehr interessante Themen völlig fortgelassen wurden. Ich habe mich auf die Betrachtung gewöhnlicher Flüssigkeiten beschränkt, deren Eigenschaften auf der Grundlage der klassischen Mechanik und Statistik zu verstehen sind; daher habe ich eine Reihe interessanter Fragen völlig bei Seite gelassen, die sich auf „Quantenflüssigkeiten" beziehen wie beispielsweise das flüssige Helium II, die freien Elektronen in Metallen und die Protonen-Neutronen-Flüssigkeit in zusammengesetzten Atomkernen.

Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Leningrader Physikalisch-Technisches Institut

Kasan, 1942—1943 J. I. Frenkel

Vorwort zur deutschen Ausgabe

Zur Herausgabe einer deutschen Übersetzung des schon 1942/43 geschriebenen Buches „Kinetische Theorie der Flüssigkeiten" von J. I. FRENKEL haben wir uns aus folgenden Gründen entschlossen: Eine zusammenfassende Darstellung dieses Fragenkomplexes vom Standpunkt der neueren Theorien aus ist in deutscher Sprache bisher nicht erschienen. Da diese neueren Theorien, die die Verwandtschaft des flüssigen Zustandes mit dem festen betonen, überwiegend auf Ideen und Arbeiten von J. I. FRENKEL basieren, war dieser der berufenste Autor für eine solche zusammenfassende Darstellung. FRENKELs Buch bringt, weit über den engeren Bereich der Flüssigkeiten hinaus, auch eine Einführung in die moderne Theorie der Festkörper, so daß man vielleicht — nach des Autors eigenem Vorschlag — besser von einer „Theorie des kondensierten Zustandes" sprechen sollte. Da sich FRENKEL bemüht, alle dargestellten Eigenschaften der Stoffe auf der Grundlage der klassischen Mechanik und Statistik zu erklären, erscheint das Buch besonders geeignet, bei dem breiten Kreis aller Physiker und Ingenieure, die laufend mit Stoffen im kondensierten Zustand arbeiten, Verständnis für diese Theorie zu wecken.

Übersetzer und Bearbeiter haben sich bemüht, die anschauliche und lebhafte, oft sogar etwas sprunghafte Darstellungsweise des Autors streng beizubehalten und seinen sehr lebendigen Stil möglichst gut auch in der deutschen Übersetzung zum Ausdruck zu bringen.

Das Buch wurde von J. I. FRENKEL unter schwierigen Umständen in der Kriegszeit geschrieben und unmittelbar nach Kriegsende gedruckt. Hiermit mag es zusammenhängen, daß man in den Formeln des Originals eine recht große Anzahl von Unkorrektheiten findet, teilweise als offensichtliche Druckfehler, teilweise als Folge kleiner Rechenfehler des Autors. Der Bearbeiter hat sich bemüht, möglichst alle diese Fehler richtigzustellen; in den Fällen, wo nach Ansicht des Bearbeiters größere Korrekturen erforderlich waren, wurde dies durch eine Fußnote — meist unter Angabe der Formel des Originals — angezeigt.

Leider konnte der Bearbeiter erst während der Drucklegung dieser Übersetzung feststellen, daß eine 1946 in Oxford erschienene englische Ausgabe dieses Buches nicht lediglich eine Übersetzung aus dem Russischen, sondern eine offensichtlich von J. I. FRENKEL selbst verfaßte neue Bearbeitung des Werkes ist, in der eine Reihe von Kapiteln teilweise erheblich geändert wurden. Diese Änderungen konnten nun in der vorliegenden Ausgabe nicht mehr berücksichtigt werden. Ein bei der Korrektur dieser Ausgabe noch durchgeführter Vergleich der Formeln zeigte, daß ein Teil der vom Bearbeiter eingeführten Verbesserungen bereits in der englischen Ausgabe von 1946

enthalten ist, andere Fehler sind in der englischen Ausgabe noch stehengeblieben, die sogar einige neue Fehler enthält.

Jakob Iljitsch Frenkel (geboren 1894 in Rostow am Don), Professor für theoretische Physik am Leningrader Polytechnischen Institut, Korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, ist am 23. 1. 1952 verstorben. Wir hoffen, mit dieser Übersetzung einen wichtigen Teil seines wissenschaftlichen Werkes den deutschen Fachkollegen erschlossen zu haben.

Berlin, November 1955 H. R. Bachmann

Inhaltsverzeichnis

I. REALKRISTALLE BEI HOHEN TEMPERATUREN

§ 1. Die Verdampfung von kristallinen Körpern

Den Kristallen schreibt man gewöhnlich einen ideal regelmäßigen Aufbau zu, den man durch ein räumliches Gitter beschreibt, in dessen Gitterpunkten gleichartige Atome angeordnet sind (oder durch mehrere derartige, ineinandergefügte Gitter im Falle verschiedener Atomarten). Die von der Wärmebewegung hervorgerufenen Abweichungen von dieser idealen Regelmäßigkeit führen hierbei zu Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen, welche einer ideal regelmäßigen Verteilung unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung des Kristalles entsprechen.

Man überzeugt sich jedoch leicht davon, daß die Atombewegung im Kristall nicht nur auf die Wärmeschwingungen und die mit ihnen verknüpfte Wärmeausdehnung zurückgeführt werden kann. Von diesem Standpunkt aus wären solche Prozesse wie die Verdampfung, die Lösung und die gegenseitige Diffusion von kristallinen Körpern völlig unverständlich. Bei niedrigen Temperaturen werden diese Prozesse praktisch nicht beobachtet; bei hohen Temperaturen, insbesondere nahe den Schmelzpunkten, gehen sie jedoch mit recht beträchtlichen Geschwindigkeiten vor sich.

Der Mechanismus des Verdampfungsprozesses fester Körper läuft offensichtlich darauf hinaus, daß gewisse Atome der Oberflächenschicht von ihren Nachbarn getrennt und in den umgebenden Raum gebracht werden.

Die Möglichkeit, ja sogar die Unvermeidlichkeit derartiger Abtrennungen ergibt sich unmittelbar aus den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik, insbesondere z. B. aus dem MAXWELLschen Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung (das bei hohen Temperaturen nicht nur auf Gase, sondern auch auf feste Körper anwendbar ist). Ist die Geschwindigkeitskomponente eines bestimmten Oberflächenatoms in Richtung der senkrecht zur Oberfläche stehenden x-Achse nach außen gerichtet und hinreichend groß, so können es die Bindungskräfte, die auf das Atom wirken, nicht auf (oder besser: in der Nähe) der Oberfläche halten, und es fliegt in den umgebenden Raum. Bezeichnen wir die Arbeit, die man aufwenden muß, um ein Oberflächenatom aus seiner Gleichgewichtslage herauszureißen und bis ins Unendliche zu entfernen[1]), d. h. die Verdampfungsenergie, mit U_0, so können wir den entsprechenden Mindestwert der Geschwindigkeit des Atoms im Moment seines Durchganges durch die Gleichgewichtslage mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{1}{2} m v_{x\,\mathrm{min}}^2 = U_0$$

bestimmen.

---

[1]) Der Einfachheit halber wollen wir Körper betrachten, die nur aus Atomen einer Art bestehen.

Nach dem MAXWELLschen Gesetz ist nun die relative Anzahl der Atome, deren Geschwindigkeiten in Richtung der x-Achse in dem Intervall zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegen, gleich

$$f(v_x)\,dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, dv_x, \tag{1}$$

wobei T die absolute Temperatur des Körpers ist.

Die Anzahl der Atome, die in der Zeit dt mit nach außen gerichteter Geschwindigkeit zwischen v_x und $v_x + dv_x$ durch die Gleichgewichtslage gehen, ist gleich $nf(v_x)dv_x \cdot v_x\,dt$, wobei n die mittlere Teilchenzahl in der Volumeneinheit ist. Alle Teilchen, für die $v_x \geqq v_{x\,\min}$ ist, kehren nicht mehr in die Gleichgewichtslage zurück, sondern fliegen nach außen. Die Zahl der in der Zeiteinheit losgelösten Teilchen ist folglich

$$G = n \int\limits_{v_{x\,\min}}^{\infty} v_x f(v_x)\,dv_x,$$

d. h.

$$G = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\frac{1}{m} \int\limits_{\frac{mv_{x\,\min}^2}{2} = U_0}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, d\,\frac{mv_x^2}{2}$$

oder

$$G = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{2}$$

Diese Größe ist ein Maß für die Verdampfungsgeschwindigkeit fester Körper in Abhängigkeit von der Temperatur. Solange $kT \ll U_0$ gilt, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit verschwindend klein, sie wächst jedoch schnell an, wenn sich kT dem Wert U_0 nähert.

Benutzt man nicht das MAXWELLsche, sondern das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz, nach dem die Wahrscheinlichkeit für einen Zustand des Atoms mit der potentiellen Energie U_0 proportional dem Ausdruck $e^{-\frac{U_0}{kT}}$, also völlig unabhängig von der Größe und der Richtung seiner Geschwindigkeit ist, so kann man das gleiche Ergebnis erhalten:

Wir betrachten ein beliebiges Atom und vergleichen die Wahrscheinlichkeit P' dafür, daß es sich im gebundenen Zustand auf der Oberfläche des Körpers (in der Nähe einer der Gleichgewichtslagen) befindet, mit der Wahrscheinlichkeit P'' dafür, daß es sich im freien Zustand, d. h. in der Gasphase, befindet.

Stellen wir uns zur Vereinfachung zunächst vor, daß die potentielle Energie längs der gesamten Körperoberfläche S bis zum Abstand $x = \delta$ von der Oberfläche den konstanten Wert Null beibehält, für $x > \delta$ aber den konstanten Wert U_0 annimmt.

Bezeichnen wir mit V das Volumen im gasförmigen Zustand, so erhalten wir

$$\frac{P''}{P'} = \frac{e^{-\frac{U_0}{kT}} V}{S\delta}. \tag{3}$$

Andererseits muß das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten P''/P' gleich sein dem Verhältnis der Anzahl N'' der Atome im gasförmigen Zustand zu der Anzahl N' der Atome, die sich auf der Körperoberfläche S befinden (d. h. zu der Anzahl der Atome, die die entsprechende Oberflächenschicht bilden). Daher folgt aus der vorhergehenden Gleichung:

$$\frac{N''}{V} = \frac{N'}{S\delta} e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

oder

$$n'' = \frac{n'}{\delta} e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{4}$$

wobei n'' die Anzahl der Gasatome in der Volumeneinheit und n' die Zahl der Atome auf der Oberflächeneinheit des festen Körpers ist.

Da n' nahezu konstant ist, d. h. wenig von der Temperatur abhängt, wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte des gesättigten Dampfes, die durch die Formel (4) gegeben ist, durch den BOLTZMANN-Faktor $e^{-\frac{U_0}{kT}}$ bestimmt.

Um die Formel (2) zu erhalten, betrachten wir den der Verdampfung entgegengesetzten Prozeß der Kondensation gesättigten Dampfes und berücksichtigen den Umstand, daß im Zustand des statistischen Gleichgewichts die Anzahl G der Atome, die in der Zeiteinheit aus der Oberflächeneinheit herausdampfen, gleich der Anzahl der Atome ist, die in der gleichen Zeit auf derselben Oberfläche kondensieren. Dabei setzen wir voraus, daß jedes auf die Oberfläche des festen Körpers treffende Atom an ihr hängen bleibt (während in Wirklichkeit einige Atome an ihr sofort abprallen können, so wie dies in der elementaren kinetischen Gastheorie angenommen wird).

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir

$$G = n''\bar{v}_x, \tag{5}$$

wobei $\bar{v}_x$ die mittlere Geschwindigkeit der Gasatome ist, die sich auf den Körper zu bewegen. Benutzen wir das MAXWELLsche Gesetz (1), so erhalten wir für $\bar{v}_x$ den Ausdruck

$$\bar{v}_x = \int_0^\infty v_x f(v_x)\, dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{m} \int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, d\frac{mv_x^2}{2},$$

d. h.

$$\bar{v}_x = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \tag{5a}$$

woraus, in Verbindung mit (5) und (4),

$$G = \frac{n'}{\delta}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}} \tag{6}$$

folgt.

Diese Formel stimmt mit (2) überein, wenn man die Anzahl n' der Atome, die auf die Flächeneinheit der Oberflächenschicht auftreffen, dem Produkt $n\delta$ gleichsetzt, was vollkommen der physikalischen Bedeutung der Größe δ als Dicke der Oberflächenschicht entspricht.

In Wirklichkeit hat letztere allerdings keine bestimmte Dicke; wir erhalten eine bessere Annäherung an die wirklichen Bedingungen, denen die Oberflächenatome unterliegen, wenn wir die potentielle Energie irgendeines von ihnen in Abhängigkeit von seiner Entfernung x von der Oberfläche durch eine Kurve darstellen, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist. Diese Kurve wird durch die horizontale Asymptote $U = U_0$ bei $x = \infty$ und die vertikale $U = \infty$ bei $x = 0$ charakterisiert, was der Undurchlässigkeit der nachfolgenden (zweiten) Atomschicht und dem Minimum $U = 0$ in der Gleichgewichtslage $x = x_0$ entspricht.

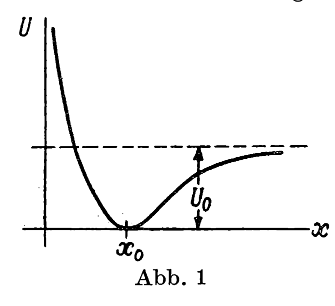


Abb. 1

Bei kleineren Abweichungen $x - x_0 = \xi$ kann die potentielle Energie $U(x)$ annähernd durch den Ausdruck

$$U(x) = U(x_0) + \frac{1}{2}\,\xi^2 U''(x_0) = \frac{1}{2}\, f\xi^2 \tag{7}$$

dargestellt werden, wobei der Wert f der zweiten Ableitung von U nach x im Punkt $x = x_0$ eine positive Größe ist.

Diesen angenäherten Ausdruck für die potentielle Energie benützt man bei der Beschreibung eines Atoms, das sich im gebundenen Zustand befindet (d. h. auf der Körperoberfläche), während die potentielle Energie eines freien Atoms (d. h. im gasförmigen Zustand) nach wie vor gleich U_0 zu setzen ist.

Unter diesen Bedingungen muß die Formel (3) durch folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$\frac{P''}{P'} = \frac{V e^{-\frac{U_0}{kT}}}{S\int e^{-\frac{U}{kT}}\, dx},$$

wo unter U der Ausdruck (7) zu verstehen ist und über x oder richtiger über $\xi = x - x_0$ (wegen des schnellen Abfalles von $e^{-\frac{U}{kT}}$ mit wachsendem ξ^2) in den Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren ist.

Im Ergebnis kommen wir zu den früheren Formeln (4) und (6) zurück mit folgender effektiver Dicke der Oberflächenschicht:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\pi kT}{f}}. \tag{8}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (6) ein, so erhalten wir

$$G = n' \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{9}$$

Die Größe
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

stellt jedoch nichts anderes als die Schwingungsfrequenz eines Oberflächenatoms um seine Gleichgewichtslage (unter der Voraussetzung kleiner Amplituden) dar. Somit folgt

$$G = n' \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{9a}$$

Aus der Definition der Größe G folgt, daß der Faktor

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}} \tag{10}$$

als die Wahrscheinlichkeit für die Verdampfung eines beliebigen Oberflächenatoms in der Zeiteinheit definiert werden kann. Das bedeutet, daß der reziproke Wert von α, d. h.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}, \tag{10a}$$

wobei $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$ die Schwingungsperiode eines Oberflächenatoms ist, die mittlere Verweilzeit eines Oberflächenatoms im gebundenen Zustand darstellt, von irgendeinem Zeitpunkt ab bis zum Zeitpunkt seiner Verdampfung gerechnet. Daraus folgt ferner, daß der exponentielle Faktor $e^{\frac{U_0}{kT}}$ die mittlere Anzahl der Schwingungen darstellt, die ein Oberflächenatom um ein und dieselbe Gleichgewichtslage bis zu dem Zeitpunkt seiner Verdampfung, d. h. seines Übergangs in die gasförmige Phase, ausführt.

Es versteht sich von selbst, daß die tatsächliche „Lebensdauer" eines Oberflächenatoms größer oder kleiner als der mittlere Wert τ sein kann. Hier besteht also eine Analogie zur Theorie der Stöße zwischen Gasmolekülen. Nach der Formel von CLAUSIUS ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Gasmoleküle auf einem Weg gleich oder größer als x keinen Zusammenstoß erleiden, durch $e^{-\frac{x}{\lambda}}$ gegeben, wobei λ die mittlere freie Weglänge ist. Analog folgt für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Oberflächenatom in

einer gewissen Zeit gleich oder größer als t nicht verdampft, in diesem Fall

$$p(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{11}$$

wobei τ die durch die Formel (10a) bestimmte mittlere Lebensdauer ist[1]).

Die dargelegte Theorie[2]) ist natürlich nicht vollkommen exakt; sie berücksichtigt nicht die Kräfte, die tangential zur Oberfläche auf das betreffende Atom einwirken und die eine freie Verschiebung längs der letzteren unterbinden. Sie berücksichtigt ferner nicht den Umstand, daß für die Oberflächenatome verschiedene Bedingungen vorliegen können, die mit verschiedenen Werten der Abtrennungsenergie U_0 verbunden sind (da nur ihr mittlerer Wert die Bedeutung der latenten Verdampfungswärme je Atom haben kann). Im Zusammenhang damit vernachlässigt sie auch die Möglichkeit für ein Atom, aus einer regelmäßig aufgebauten, keinerlei Fehler enthaltenden Oberflächenschicht heraus auf die Außenfläche dieser Schicht überzugehen, was dem Anfang der Bildung einer neuen, weiter außen liegenden Schicht und der Entstehung von Fehlern in Form von „Leerstellen" im Innern des Kristalls gleichkommt (siehe den folgenden Paragraphen). Schließlich berücksichtigt sie nicht die Möglichkeit, daß ein Oberflächenatom in das Innere des Kristalls auf einen Zwischengitterplatz eindringen kann, d. h. in die Zwischenräume zwischen den Gitterplätzen des Kristallgitters, die mit Atomen in ihrer normalen Lage besetzt sind. Die letzteren beiden Erscheinungen bilden die Grundlage der Diffusionsprozesse in festen Körpern. Für die Erklärung dieser Prozesse ist es, wie bei der Deutung des Verdampfungsprozesses, notwendig, die idealisierten Auffassungen von der Wärmebewegung der Kristallatome in Form kleiner Schwingungen um sich nicht verändernde Gleichgewichtslagen durch die Annahme von bedeutenden Verschiebungen irreversiblen Charakters zu ergänzen. Ebenso wie bei der Verdampfung sind diese irreversiblen Verschiebungen mit einer Abtrennung der Atome von ihrer Gleichgewichtslage verbunden. Im Gegensatz zur Verdampfung bleibt das Atom, das sich aus seiner Gleichgewichtslage entfernt hat, jedoch in Verbindung mit den übrigen Atomen des Körpers, wobei es in eine neue Gleichgewichtslage an einer vorher freien Gitterstelle, auf die Kristalloberfläche oder auf einen der Zwischengitterplätze übergeht.

---

[1]) Teilt man das Zeitintervall t in eine große Anzahl N gleich großer Intervalle $\frac{t}{N}$, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Verdampfung des Atoms in jedem dieser Intervalle gleich $\alpha \frac{t}{N}$; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es im Laufe der gesamten Zeit nicht verdampft, ist gleich dem Ausdruck $\left(1 - \frac{\alpha t}{N}\right)^N$, der für $N \to \infty$ in $e^{-\alpha t}$ übergeht.

[2]) Diese Theorie gibt Überlegungen wieder, die von mir zum erstenmal im Jahre 1924 im Zusammenhang mit den Adsorptionserscheinungen dargelegt wurden (siehe Z. Phys. **26**, 117, 1924). Ähnliche Überlegungen führten unabhängig davon auch andere Autoren, so früher DUSHMAN und später POLANYI, WIGNER und EYRING, durch.

So sind diese Übergänge unvermeidlich mit der Entstehung von Fehlern in der idealen Gitterstruktur in Form von „Leerstellen", d. h. freien inneren Gitterplätzen, oder auch in Form von „dissoziierten Atomen", d. h. Atomen, die in ursprünglich freie Zwischengitterplätze zwischen zwei Gitterplätzen eingedrungen sind, verbunden.

Wir bemerken, daß ein derartiges „Eindringen", das eine Art „innere Verdampfung" des Kristalls darstellt (d. h. eine Verdampfung der Kristallatome in den inneren Raum, der durch die zwischen den Atomen bei ideal-regelmäßiger Anordnung vorhandenen Zwischenräume gebildet wird), nur in dem Fall eine wesentliche Rolle spielt, daß die Atome nicht sehr dicht im Kristallgitter gepackt sind (kleine Atomradien, lockere Kristallstruktur). Die „Leerstellenbildung", die man als Ergebnis einer „unvollständigen Verdampfung" mit anschließender „Absorption" der auf diese Weise an der Oberfläche entstandenen Leerstellen auffassen kann, ist dagegen unter allen Bedingungen möglich, ja sogar unvermeidlich.

Die Existenz dieser Prozesse der „unvollständigen" und der „inneren" Verdampfung folgt unmittelbar aus den Grundprinzipien der statistischen Mechanik mit ebensolcher Notwendigkeit, wie die Existenz des gewöhnlichen Verdampfungsprozesses. Neben den wahrscheinlichsten Atomkonfigurationen, die einem Minimum an potentieller Energie der Atome entsprechen und zu deren Anordnung in den Gitterknoten eines ideal-regelmäßigen Kristallgitters führen, treten notwendig auch weniger wahrscheinliche Konfigurationen auf, die größeren Werten der potentiellen Energie entsprechen und zu Störungen der regelmäßigen Struktur führen. Die Anzahl dieser Störungen wächst mit einer Erhöhung der Temperatur nach einem Gesetz [Formel (4)], das dem der Vergrößerung des Sättigungsdruckes eines Dampfes analog ist.

§ 2. Mechanismus der Dissoziationsprozesse und Leerstellenbildung in Kristallen

Die Bildung von dissoziierten Atomen und von Gitterleerstellen kann in Kristallen auf zwei verschiedene Weisen vor sich gehen: 1. im Innern des Kristalls und 2. auf seiner Oberfläche.

Im ersten Falle wird eines der Kristallatome aus seiner Gleichgewichtslage an einem Gitterplatz herausgerissen und bleibt auf einem der benachbarten Zwischengitterplätze stecken, der für das Atom eine zeitweilige neue Gleichgewichtslage darstellt. Dieser zuerst von A. F. Joffe[1]) bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Ionenkristallen und der von ihm so benannten „Dissoziation" der Kristalle eingeführte Prozeß ist mit einer gleichzeitigen Entstehung von unbesetzten Gitterplätzen, d. h. von „Gitterleerstellen" in dem von uns beschriebenen Sinn, verbunden. Ein derartiger Prozeß ist der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls in einem Gas in zwei einzelne Moleküle analog, wobei das in den Zwischengitterplatz ein-

[1]) A. F. Joffe, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

gedrungene oder „dissoziierte" Atom die Rolle des einen Partners, die durch dieses erzeugte Leerstelle die des anderen Partners spielt. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, entspricht das regelmäßig angeordnete Atom des Kristallgitters einem nicht dissoziierten zweiatomigen Molekül[1]).

Es ist hervorzuheben, daß der betrachtete Dissoziationsprozeß solange nicht als beendet oder verwirklicht angesehen werden kann, als sich das verlagerte Atom noch in unmittelbarer Nähe der von ihm hinterlassenen Gitterleerstelle befindet. Es wäre richtiger, einen derartigen Zustand eines Stoffes als „Vordissoziation" zu bezeichnen, auf die entweder die „Rekombination" des Atoms mit der Gitterleerstelle (d. h. die Rückkehr des Atoms in die Ausgangslage) oder die vollständige Dissoziation erfolgen kann. Diese vollständige Dissoziation erfolgt dann, wenn sich das verlagerte Atom von seiner Gleichgewichtslage vollständig löst und auf einen anderen, von der nun freien Ausgangsstelle im Gitter etwas weiter entfernten Zwischengitterplatz überwechselt. Erst hierdurch wird der freie Gitterplatz zur wirklichen Leerstelle[2]). Dieser zweite mit dem Übergang vom vordissoziierten in den dissoziierten Zustand verbundene Schritt erfordert eine zusätzliche Energie, während bei den weiteren elementaren Verschiebungen eines verlagerten Atoms die Dissoziationsenergie praktisch konstant bleibt.

Die Umwandlung eines vordissoziierten Paares (Atom-Gitterleerstelle) in ein vollständig dissoziiertes Paar kann auch dadurch erfolgen, daß nicht das verlagerte Atom verschoben wird, sondern die durch dieses gebildete Gitterleerstelle an einen der benachbarten (weiter von dem durch das betrachtete Atom besetzten Zwischengitterplatz entfernten) Gitterplätze kommt. Dies erfolgt durch den Übergang des ursprünglich an dieser Gitterstelle liegenden Atoms in die von dem verlagerten Atom leer zurückgelassene Gitterstelle. Nur dann, wenn das verlagerte Atom und die entsprechende Gitterleerstelle sich nicht mehr unmittelbar nebeneinander befinden, kann man sie in dem Sinne als vollständig dissoziiert betrachten, daß sie unabhängig voneinander verschoben werden („diffundieren") können[3]).

Während im Innern des Kristalls verlagerte Atome und Gitterleerstellen nur gemeinsam durch die oben betrachteten Prozesse der Vordissoziation und Dissoziation erzeugt werden können, ist ihre Entstehung auf der Kristalloberfläche vollständig unabhängig voneinander möglich. Gehen diese (über Zwischengitterplätze oder Gitterstellen des Kristalls) in das Innere des Kristalls über, so bilden sie zwei unabhängige und nicht mit gleicher Anzahl auftretende Störungstypen der Kristallstruktur.

Die Gitterleerstellen können durch einen Prozeß entstehen, der als eine Lösung des umgebenden leeren Raumes im Kristall bezeichnet werden kann[4]).

---

[1]) J. I. Frenkel, Z. Phys. **35**, 652, 1926.

[2]) Der hier dargelegte Unterschied zwischen dem vordissoziierten und dem dissoziierten Zustand wurde bisher nicht eingeführt.

[3]) Die Vorstellung von der Bewegung der Leerstellen wurde von mir in der oben zitierten Arbeit im Jahre 1926 eingeführt.

[4]) Siehe W. Schottky, Z. Phys. Chem. **29**, 335, 1935.

Die Anfangsstufe (Vorbereitung) dieses Prozesses, die der Vordissoziation entspricht, besteht wie bei der Verdampfung in einer Verschiebung eines der Oberflächenatome nach außen. Diese erfolgt jedoch hier ohne Loslösung des Oberflächenatoms von der Kristalloberfläche, das vielmehr auf der Oberfläche der Ausgangsschicht festgehalten wird, was im allgemeinen der Anfang der Bildung einer neuen, weiter außen liegenden Schicht ist. Das Ergebnis dieser vorbereitenden Stufe ist eine Leerstelle, die auf der Kristalloberfläche „adsorbiert" ist. Die folgende und praktisch abschließende Stufe ist dann das Ausfüllen dieser „Oberflächen"-Leerstelle durch ein Atom, das sich vorher direkt unter ihr befand. Die durch die Verschiebung dieses zweiten Atoms entstandene freie Gitterstelle kann man als eine Leerstelle ansehen, die der Kristall aus dem umgebenden Raum absorbiert hat. Zur Verdeutlichung betrachten wir ein einfaches kubisches Gitter, wie es schematisch in Abbildung 2 dargestellt ist, d. h. ein aus elementaren Würfeln aufgebautes Gitter, und nehmen an, daß jedes Atom nur mit den nächsten Nachbarn, mit denen es eine Fläche gemeinsam hat, in Wechselwirkung steht. Die Energie, die aufgebracht werden muß, um zwei dieser Atome zu trennen, bezeichnen wir mit U_1. In diesem Falle ist die „Adsorption" der Gitterleerstelle mit einer Vergrößerung der Kristallenergie um $4\,U_1$ verbunden (da das herausgehobene Atom in seiner ursprünglichen Lage fünf benachbarte Atome besaß, in der Endlage aber nur noch einen Nachbarn hat); die zweite Etappe des Prozesses, bei der die adsorbierte Leerstelle in eine absorbierte umgewandelt wird, erfordert dann keine weitere Vergrößerung der Energie. In Wirklichkeit ist bei einer weniger schematisierten Darstellung der Wechselwirkung der Atome diese zweite Stufe ebenfalls mit einer gewissen Energievergrößerung verknüpft, die allerdings wesentlich geringer als die der ersten ist[1]).

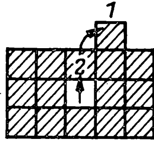


Abb. 2

Sind die Atome, die durch die schließlich absorbierten Gitterleerstellen auf die Kristalloberfläche gedrängt wurden, dort in Form einer regelmäßigen Schicht angeordnet (oder in mehreren solcher Schichten), so daß das effektive Volumen des Kristalls ohne wesentliche Veränderung seiner Form oder des Aufbaues seiner Oberfläche vergrößert wird, dann wird die Zunahme der Energie je Leerstelle gleich $3\,U_1$, d. h. sie ist genau gleich der Verdampfungsenergie des Kristalls, bezogen auf ein Atom. Diese Tatsache folgt in einfachster Weise daraus, daß die Verdampfung des Kristalls in einer aufeinanderfolgenden Entfernung von Atomen von seiner Oberfläche besteht

[1]) Bereits bei der hier benutzten Modellvorstellung ist der zweite Schritt — das Einrücken eines Atoms der zweiten Schicht in die entstandene Leerstelle der Oberflächenschicht — mit einer weiteren Vergrößerung der Energie um U_1 verbunden, da das hierbei verschobene Atom in seiner ursprünglichen Lage fünf, in der neuen Lage aber nur vier Nachbarn hat. Die weiteren Schritte, mit denen die Leerstelle weiter in das Kristallinnere wandert, sind nach der benutzten Modellvorstellung dann mit keiner Energievergrößerung mehr verbunden. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

und (im Mittel) eine Energie erfordert, die gleich der Hälfte der zur Entfernung eines Atoms aus dem Innern des Gitters bis an eine unendlich ferne Stelle benötigten Energie ist[1]). Somit erfordert die Verschiebung eines Atoms aus dem Innern des Kristalls an seine Oberfläche, d. h. die Bildung einer Leerstelle durch „unvollständige Verdampfung", im Mittel den gleichen Energieaufwand wie die Entfernung eines Atoms von der Kristalloberfläche ins Unendliche, d. h. wie seine Verdampfung.

Die Gleichheit dieser beiden Energiebeträge wird etwas gestört durch die elastischen Deformationen des Kristallgitters in den Gebieten, die eine Leerstelle umgeben. Weil diese Deformation dem Streben des den Kristall bildenden Atomsystems nach einem Zustand minimaler potentieller (oder freier) Energie entspricht, muß sie von einer gewissen Verringerung der Energie begleitet sein, so daß die Energie der Leerstellenbildung etwas kleiner als die Verdampfungsenergie ist.

Verlagerte Atome können auch unabhängig, d. h. ohne Leerstellenbildung, entstehen durch einen dem Eindringen von Leerstellen in das Innere des Kristalls analogen Prozeß. Ein solcher Prozeß beginnt mit dem Übergang eines der Oberflächenatome auf den nächstgelegenen Zwischengitterplatz. Nach dieser einleitenden Stufe kann das gleiche Atom auf einen benachbarten Zwischengitterplatz übergehen, der etwas weiter von der Kristalloberfläche entfernt ist, und so in ein gewöhnliches verlagertes Atom umgewandelt werden. Seine Energie bleibt bei weiterem Vertauschen der Zwischengitterplätze praktisch unverändert.

Es ist zu beachten, daß dieser Prozeß mit der Bildung einer „adsorbierten Leerstelle" verbunden ist, die jedoch nicht prinzipiell durch den Kristall „absorbiert" werden muß. Wenn eine solche Absorption der Oberflächenleerstellen nicht eintritt, dann führt die Bildung verlagerter Atome, die wir oben als „innere Verdampfung" des Kristalls bezeichnet haben, eher zu einer „Selbstlösung" des Kristalls durch den Übergang der Oberflächenschicht oder einiger solcher Schichten in Zwischengitterplätze.

Es wurde vielfach an einem tatsächlichen Auftreten verlagerter Atome in gewöhnlichen Kristallen mit der Begründung gezweifelt, daß Atome nicht in Zwischengitterplätze eindringen könnten, besonders bei Kristallgittern eines dicht gepackten Typs. Diese Überlegung wäre in dem Fall gerechtfertigt, wenn die „nichtverlagerten" Atome fest mit ihren Gitterpunkten verbunden wären. In Wirklichkeit können sie sich jedoch unter der Einwirkung eines verlagerten Atoms so aus ihren Normalstellungen verschieben, daß sie ihm genügend Platz einräumen. Auf diese Weise muß sich ein verlagertes Atom in einer elastisch-gespannten Umgebung befinden, deren Energie einen bedeutenden Teil der gesamten für die Verlagerung notwendigen Energie ausmachen wird.

---

[1]) Die zusätzliche Energie eines Kristalls gegenüber einem Gas ist, unter Vernachlässigung der Oberflächenenergie, offensichtlich gleich $-\frac{1}{2}N \cdot 6\,U_1 = -3\,NU_1$, wobei N die Anzahl der Atome ist, was für jedes Atom $-3\,U_1$ ergibt.

Man kann diese Energie grob abschätzen, wenn man den Kristall als ein isotropes, elastisches Kontinuum behandelt, das durch das Eindringen einer absolut festen Kugel vom Radius $r_1 > r_0$ in ein kugelförmiges Loch mit dem Radius r_0 deformiert wird. Die Deformation eines solchen Kontinuums bestimmt man, wenn keine Volumenkräfte auftreten, aus der bekannten Gleichung der Elastizitätstheorie

$$(\lambda + \mu)\nabla\theta + \mu\nabla^2\mathfrak{u} = 0, \tag{12}$$

wobei $\mathfrak{u}$ die elastische Verschiebung und $\theta = \operatorname{div}\mathfrak{u}$ der Koeffizient der Volumendilatation ist; λ und μ sind die LAMÉschen Koeffizienten. Im vorliegenden Fall kann man wegen der Kugelsymmetrie

$$\mathfrak{u} = -\nabla\varphi \tag{12a}$$

annehmen, wobei φ eine Funktion der Entfernung r vom Mittelpunkt der Kugel ist, die das verlagerte Atom darstellt (der durch das Atom aufzuweitende Zwischengitterplatz bildet einen Kugelhohlraum im nichtdeformierten Kontinuum).

Setzt man (12a) in (12) ein und berücksichtigt man, daß

$$\nabla\theta = \nabla \operatorname{div}\nabla\varphi = \nabla\nabla^2\varphi = \nabla^2\nabla\varphi$$

ist, so erhält man

$$\nabla\nabla^2\varphi = 0.$$

Daraus folgt, daß $\nabla^2\varphi = 0$ ist (da $\nabla^2\varphi$ im Unendlichen verschwindet) und

$$\varphi = \frac{\alpha}{r}$$

gilt, wo α eine Konstante ist.

Das Vektorfeld $\mathfrak{u}$ ist also identisch mit dem elektrischen Feld einer Punktladung

$$u_x = \frac{\alpha x}{r^3}, \quad u_y = \frac{\alpha y}{r^3}, \quad u_z = \frac{\alpha z}{r^3} \tag{13}$$

d. h. umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung.

Man könnte auf den ersten Blick erwarten, daß das Gebiet, das die in den Hohlraum eindringende Kugel (d. h. das verlagerte Atom) umgibt, einer Kompression ausgesetzt sein muß. In Wirklichkeit jedoch ist die Volumendilatation θ gleich Null. Das bedeutet, daß das Volumen des gesamten Körpers um die Differenz zwischen dem Kugel- und dem Hohlraumvolumen zunehmen muß, während seine Dichte unverändert bleibt.

Die Komponenten des Verschiebungstensors sind gleich

$$u_{xx} = \frac{\partial u_x}{dx} = \frac{\alpha}{r^3}\left(1 - \frac{3x^2}{r^2}\right),$$

$$u_{xy} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) = -\frac{3\alpha x y}{r^5}. \tag{13a}$$

Die Energiedichte kann nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\lambda\theta^2 + \mu(u_{xx}^2 + \cdots + 2u_{xy}^2 + \cdots) \tag{14}$$

berechnet werden. Multipliziert man diesen Ausdruck mit $4\pi r^2 dr$ und integriert man von r_0 bis ∞, so erhält man für die Gesamtenergie der elastischen Deformation

$$W = 8\pi\mu \frac{\alpha^2}{r_0^3}. \tag{15}$$

Die Konstante α bestimmt man aus der Bedingung

$$u = \frac{\alpha}{r^2} = r_1 - r_0 \quad \text{bei} \quad r = r_0$$

zu

$$\alpha = r_0^2 (r_1 - r_0),$$

woraus man endgültig

$$W = 8\pi\mu r_0 (r_1 - r_0)^2 \tag{15a}$$

erhält. Nimmt man hier $r_0 = 10^{-8}$ cm und $r_1 = 2r_0$ an (letzterer Wert liegt wahrscheinlich zu hoch), so kommt man für $\mu = 10^{11}$ dyn/cm² zu

$$W = 2{,}4 \cdot 10^{-12} \text{ erg},$$

was 30000 cal/mol entspricht. Diese Energie ist von derselben Größenordnung wie die latente Verdampfungswärme.

Es ist zu beachten, daß eine Leerstelle, die durch Entfernung eines der (im Innern liegenden) Atome des Kristallgitters entsteht, die Tendenz zur Verkleinerung ihrer Abmessungen hat. Dabei ist die diese Verringerung bewirkende elastische Deformation des Gitters von derselben Art wie im Falle eines verlagerten Atoms, nur mit einem entsprechenden negativen Wert des Parameters α. Wie oben schon bemerkt wurde, ist diese Deformation nicht von einer Vergrößerung, sondern von einer Abnahme der Energie begleitet, da bei Entfernung eines der Atome ohne Änderung der Anordnung der umgebenden Atome (wenn man nicht nur die Wechselwirkung der nächstgelegenen, sondern auch der entfernteren Atome berücksichtigt) das Gleichgewicht des Kristalls gestört wird. Das Entfernen des Zentralatoms ist hierbei der Einführung einer gewissen äußeren Kraft, die ebenfalls eine elastische Deformation bewirkt, äquivalent. Die Energie der letzteren ist dabei gleich der Hälfte der Deformationsenergie dieser äußeren Kraft, wenn man sie mit anderem Vorzeichen nimmt. Die gesamte Deformationsenergie ist also dem Betrage nach gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen wie die entsprechende elastische Energie.

§ 3. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades eines Kristallgitters von Temperatur und Druck

Die Anzahl der Gitterleerstellen N' und der verlagerten Atome N'' in einem Kristall mit einer vorgegebenen Anzahl von Atomen N wird durch seine Temperatur T und das Volumen V oder den Druck p bestimmt, und sofern es sich um den Zustand des statistischen Gleichgewichts handelt, ist sie von der Art der Entstehung dieser verlagerten Atome und Gitterleerstellen vollkommen unabhängig (dies gilt sowohl für das gemeinsame Gleich-

gewicht im Innern des Kristalls als auch für die Einzelgleichgewichte auf seiner Oberfläche).

Auf den ersten Blick mag es scheinen, daß die Zahlen N' und N'' gleich sein müßten, wenn sie zusammen durch die im vorhergehenden Paragraphen betrachteten Dissoziationsprozesse entstanden sind. Diese Schlußfolgerung erweist sich aber als unrichtig, da sowohl die Gitterleerstellen als auch die verlagerten Atome, die zusammen im Innern des Kristalls entstehen, unabhängig voneinander zur Oberfläche diffundieren und auf ihr verschwinden können, wenn ihre Anzahl den statistischen Gleichgewichtswert überschreitet. Ebenso können zusätzliche Gitterleerstellen oder verlagerte Atome von der Oberfläche in das Innere des Kristalls diffundieren, die durch „Lösung des leeren Raumes" (unvollständige Verdampfung) oder durch „Selbstlösung" (innere Verdampfung) entstanden sind.

Man kann also bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck den Realkristall im Zustand des statistischen Gleichgewichts als eine gesättigte Lösung von N' Gitterleerstellen und N'' verlagerten Atomen im Kristallgitter ansehen. Dieses Gitter besteht dann aus $N - N''$ regelmäßig angeordneten Atomen derselben Art und enthält $N - N'' + N'$ Gitterplätze, auf die sich die Atome und Gitterleerstellen verteilen. In Anbetracht der Kleinheit von N' und N'' gegenüber N werden wir im folgenden die Zahlen $N - N''$ und $N - N'' + N'$ gleich N setzen.

Man kann sagen, daß die Gitterleerstellen im Kristallgitter eine Art „Substitution" darstellen in dem Sinne, daß jede Gitterleerstelle ein entsprechendes Gitteratom ersetzt, während die verlagerten Atome eine Art „Einlagerung" darstellen, indem sie auf die Zwischengitterplätze verteilt sind, so wie es beispielsweise bei der Lösung von Kohlenstoff in Eisen der Fall ist.

Berücksichtigt man, daß das Auftreten von Gitterleerstellen mit einer Vergrößerung des effektiven (d. h. des makroskopischen) Kristallvolumens, das Auftreten von verlagerten Atomen (ohne Gitterleerstellen) dagegen mit einer Verkleinerung desselben verbunden ist, so kann die Volumenänderung des Kristalls bei der Entstehung von N' Gitterleerstellen und N'' verlagerten Atomen durch die Formel

$$\Delta V = N'v' - N''v'' \tag{16}$$

dargestellt werden. Dabei ist v' das von einem einzelnen Atom im Kristallgitter bei regelmäßiger Anordnung eingenommene Volumen, vermindert um die Volumenkompression, die eine Leerstelle erfährt; v'' ist das gleiche Volumen, vermindert um die Erweiterung, die ein Zwischengitterplatz durch Einlagerung eines verlagerten Atoms erfährt[1]).

Wenn wir weiter mit U' und U'' die Vergrößerung der potentiellen Energie bezeichnen, die mit der Bildung einer Gitterleerstelle oder eines

---

[1]) Die Größe v'' ist im allgemeinen positiv, in gewissen Fällen kann sie jedoch auch negativ sein.

verlagerten Atoms verbunden ist, so erhalten wir für die zusätzliche Energie des Kristalls den Ausdruck

$$\Delta W = N'U' + N''U''. \tag{17}$$

Dieser Ausdruck entspricht, ebenso wie (16), der Annahme, daß sich die Gitterleerstellen und die verlagerten Atome getrennt ausbilden und nicht miteinander in einer Wechselwirkung stehen. Solange die Zahlen N' und N'' gegenüber N relativ klein sind, kann man diese Bedingung als erfüllt ansehen. Bei größeren Konzentrationen müßte man die Möglichkeit der Anhäufung zweier (oder mehrerer) Gitterleerstellen in benachbarten Gitterplätzen berücksichtigen, was einer Verminderung der auf eine Gitterleerstelle entfallenden Energie entspräche. Man kann weiter zeigen, daß in diesem Falle die Gitterleerstellen die Tendenz hätten, sich um verlagerte Atome herum zu konzentrieren und die letzteren entsprechend um Gitterleerstellen, ähnlich wie es bei positiven und negativen Ionen nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie elektrolytischer Lösungen der Fall ist.

Im Grenzfall bilden sich vordissoziierte Atome, deren Anzahl N''' größer als N' und N'' sein kann, wenn die Energie U''' eines solchen Atoms kleiner als U' und U'' ist.

Bei fehlender Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Störstellen des Gitters kann die Anzahl der Störstellen jedes Typs (Gitterleerstellen, verlagerte und vordissoziierte Atome) unabhängig von den anderen Typen aus der Minimumbedingung für den Anteil der freien Energie (oder des thermodynamischen Potentials) des Kristalls, der vom Auftreten dieser Störstellen herrührt, bestimmt werden.

So müssen wir beispielsweise zur Bestimmung des Gleichgewichtswertes von N' in Betracht ziehen, daß die Gitterleerstellen auf $N - N'' + N' \approx N$ Gitterpunkte auf

$$\frac{N!}{N'!\,(N - N')!}$$

Arten verteilt werden können. Dies entspricht der Entropie

$$S' = k \ln \frac{N!}{N'!\,(N - N')!}.$$

Hierbei erhalten wir für den Teil der freien Energie des Kristalls, der durch das Auftreten von Gitterleerstellen hervorgerufen wird, den Ausdruck

$$F' = N'U' - kT\,[\ln N! - \ln N'! - \ln (N - N')!]. \tag{18}$$

Zur Bestimmung des Minimums von F' als Funktion von N' beachten wir, daß

$$\ln N'! = \sum_{x=1}^{N'} \ln x \approx \int_1^{N'} \ln x\, dx$$

ist, so daß

$$\frac{\partial \ln N'!}{\partial N'} \approx \ln N'$$

gilt und analog

$$\frac{\partial}{\partial N'} \ln (N - N')! \approx - \ln (N - N').$$

Die Bedingung $dF'/dN' = 0$ führt somit zur Gleichung

$$U' + kT \ln \frac{N'}{N - N'} = 0,$$

d. h.

$$\frac{N'}{N - N'} = e^{-\frac{U'}{kT}}$$

oder, in Anbetracht der Kleinheit von N' gegenüber N:

$$N' = N e^{-\frac{U'}{kT}}. \tag{19}$$

Um die Abhängigkeit der Größe N' vom äußeren Druck zu bestimmen, muß man nicht von der freien Energie, sondern vom thermodynamischen Potential

$$G' = F' + p\,\Delta V'$$

ausgehen, wobei $\Delta V' = N' v'$ die durch die Gitterleerstellen hervorgerufene Volumenzunahme des Kristalls ist. Man erhält dann an Stelle von (19) die Formel

$$N' = N e^{-\frac{U' + p v'}{kT}}. \tag{19a}$$

Es ist übrigens zu bemerken, daß die Formel einen sehr wichtigen Umstand nicht berücksichtigt, nämlich die Abhängigkeit der Energie U' vom Kristallvolumen V, folglich auch von dem Druck, dem der Kristall ausgesetzt ist. Diese Abhängigkeit führt zu einer Verringerung von U' bei einer Vergrößerung von V, die von der Verringerung der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen bei Vergrößerung ihrer gegenseitigen Abstände herrührt. Bei einer Veränderung von V innerhalb nicht zu weiter Grenzen kann man die Abhängigkeit der Größe U' von V durch die lineare Beziehung

$$U' = U'_0 - \beta (v - v_0)$$

darstellen, wobei $v = V/N$ das einem Atom entsprechende Volumen und v_0 der Normalwert dieses Volumens bei $p = 0$ ist.

Ferner kann man $v - v_0$ durch p mit Hilfe der gewöhnlichen Beziehung

$$\frac{v - v_0}{v_0} = -\frac{1}{K} p$$

ausdrücken, wo K der Kompressionsmodul des Kristalls ist. Auf diese Weise nimmt die Abhängigkeit der Größe U' von p die Form

$$U' = U'_0 + \frac{\beta}{K} v_0 p \tag{19b}$$

an.

Dieser Ausdruck ist in die Formel (19a) einzusetzen. Hierbei kann der Einfluß des zweiten Gliedes in (19b) stärker sein als der des Gliedes pv' im Exponenten von (19a).

Es muß ferner erwähnt werden, daß sich infolge der Wärmeausdehnung des Kristalls die Energie U' nicht nur mit dem Druck ändern wird, sondern auch mit der Temperatur. Ihre Abhängigkeit von der letzteren kann man berechnen, wenn man unter v_0 in den vorhergehenden Formeln den Wert von v bei $p = 0$ und beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und unter V den Wert bei den gegebenen Werten von p und $T > 0$ versteht. Hierbei kann die Differenz $v - v_0$ in Form einer Summe zweier Glieder dargestellt werden, und zwar des eben betrachteten Gliedes $-v_0 p/K$ und eines Gliedes $\alpha v_0 T$, wobei α der Wärmeausdehnungskoeffizient ist (den wir zur Vereinfachung als von Druck und Temperatur unabhängig ansehen wollen). Wir erhalten hiermit dann an Stelle von (19b) den folgenden Ausdruck:

$$U' = U_0' - v_0 \beta \alpha T + \frac{v_0 \beta}{K} p. \tag{19c}$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks, in dem also U_0' der Wert der Energie für die Bildung einer Leerstelle bei $p = 0$ und $T = 0$ ist, in Formel (19) erhält letztere die Form

$$N' = A' e^{-\frac{U_0' + \omega' p}{kT}}, \tag{20}$$

wobei

$$A' = N e^{\frac{v_0 \beta \alpha}{k}} \tag{20a}$$

und

$$\omega' = \frac{v_0}{K} \beta + v' \tag{20b}$$

ist.

In dem letzteren Ausdruck kann man unter v' auch den Wert v_0' verstehen, da man das entsprechende Korrekturglied im Produkt $\omega' p$ vernachlässigen kann.

Vollkommen analoge Überlegungen gelten für die Abhängigkeit der Anzahl der verlagerten und der vordissoziierten Atome von Temperatur und Druck. Für die ersteren erhalten wir den Ausdruck

$$N'' = N e^{-\frac{U'' + p v''}{kT}}$$

und für die anderen

$$N''' = z N e^{-\frac{U''' + p v'''}{kT}},$$

wobei der Faktor z gleich der Anzahl der Zwischengitterplätze ist, die eine Gitterstelle umgeben. Das Auftreten des Faktors z erklärt sich dadurch, daß bei der Betrachtung vordissoziierter Atome z verschiedene Möglichkeiten der Anordnung eines jeden solchen Atoms um die entsprechende Gitterleerstelle zu berücksichtigen sind.

Das Volumen v'' kann man sicherlich vernachlässigen. Die Abhängigkeit der Größen U'' und U''' von p und T kann in zu (19c) analogen Formeln ausgedrückt werden.

Die Formel (19) ist der Formel (4) für die Dichte des gesättigten Dampfes über dem Kristall vollkommen analog. Diese Analogie ergibt sich direkt aus der Analogie der Prozesse der Verdampfung und der Selbstlösung oder „inneren Verdampfung“ des Kristalls. Bei der Ableitung von (19) haben wir den Umstand nicht berücksichtigt, daß sich die Schwingung eines Atoms auf einem Zwischengitterplatz etwas von der Schwingung eines Atoms auf einem Gitterplatz unterscheidet. Dieser Tatsache kann man durch Einführung einer entsprechenden Korrektur in den Ausdruck (18) für die freie Energie gerecht werden.

Wenn man die kinetische Energie nicht berücksichtigt, erhält man für die freie Energie eines harmonischen linearen Oszillators, der mit der Kraft $f\xi$ zur mittleren Gleichgewichtslage gezogen wird (wobei ξ die Entfernung von dieser mittleren Lage ist), den Ausdruck

$$\psi = -kT \ln Z,$$

wobei

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} f \xi^2/kT} \, d\xi$$

ist.

Bei einem isotropen dreidimensionalen Oszillator, wie ihn ein auf einem Gitterplatz des Kristallgitters um die mittlere Gleichgewichtslage schwingendes Atom darstellt, muß der vorstehende Ausdruck für ψ verdreifacht werden. Somit erhalten wir

$$\psi = -\frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi kT}{f}. \tag{21}$$

Einen solchen Ausdruck erhält man auch für die freie Energie eines Atoms, das um einen Zwischengitterplatz schwingt, dabei ist jedoch der Koeffizient der quasielastischen Kraft f durch einen von diesem etwas verschiedenen Koeffizienten f'' zu ersetzen. Hieraus folgt, daß beim Übergang eines Atoms von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz seine freie Energie sich um

$$\Delta\psi = \frac{3}{2} kT \ln \frac{f''}{f} \tag{21a}$$

oder

$$\Delta\psi = 3kT \ln \frac{\nu''}{\nu} \tag{21b}$$

verändert, wobei $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ und $\nu'' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f''}{m}}$ die entsprechenden Schwingungsfrequenzen sind.

Den korrigierten Ausdruck für den Teil der freien Energie des Kristalls, der von seiner „Selbstlösung“ herrührt, erhält man durch Hinzufügen des Produkts aus $\Delta\psi$ und N'' zu der Formel (18). Diese erhält dann die Form

$$F'' = N''\left(U'' + 3kT \ln \frac{\nu''}{\nu}\right) - kT\,[\ln N! - \ln N''! - \ln (N - N'')!]. \tag{22}$$

Somit bedeutet die betrachtete Korrektur ein Ersetzen der Energie U'' für die Bildung eines verlagerten Atoms durch die entsprechende freie Energie

$$U'' + 3kT \ln \frac{\nu''}{\nu}.$$

Im Ergebnis erhält man an Stelle des Ausdrucks (20) für die Anzahl der verlagerten Atome den Ausdruck

$$N'' = \left(\frac{\nu}{\nu''}\right)^3 N e^{-\frac{U'' + p v''}{kT}}. \tag{23}$$

Diesen Ausdruck kann man direkt aus dem BOLTZMANNschen Prinzip (ohne Benutzung thermodynamischer Funktionen) in einer Form erhalten, die der Beziehung (3) analog ist:

Wir schreiben die potentielle Energie eines um einen Gitterpunkt schwingenden Atoms als $\frac{1}{2} f\,(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$, wobei ξ, η, ζ die rechtwinkligen Verschiebungskomponenten darstellen, und diejenige eines um einen Zwischengitterplatz schwingenden Atoms als

$$U'' + \frac{1}{2} f''\,(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

(Die Konstante U'' stellt dabei die potentielle Energie bei einem schwingungslosen Übergang von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz dar.)

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Atom auf einem beliebigen von N freien Zwischengitterplätzen befindet, zu der Wahrscheinlichkeit, daß es sich auf einem Gitterplatz befindet, ist nach dem BOLTZMANNschen Prinzip

$$\frac{P''}{P} = \frac{\iiint e^{-\frac{U'' + \frac{1}{2} f''(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{kT}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\iiint e^{-\frac{1}{2}\frac{f\,(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{kT}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}.$$

Hierbei wurde angenommen, daß die Zahl der Zwischengitterplätze (ebenso wie in der thermodynamischen Ableitung) gleich der Zahl der Gitterplätze ist.

Setzt man das Verhältnis $\frac{P''}{P}$ dem Verhältnis $\frac{N''}{N - N''} \approx \frac{N''}{N}$ gleich, so erhält man

$$\frac{N''}{N} = \left(\frac{f}{f''}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U''}{kT}}.$$

Dies stimmt mit Formel (23) überein.

Bei der Berechnung der Zahl der Gitterleerstellen erweist es sich als unnötig, eine Korrektur für die Schwingung des Atoms einzuführen, da letzteres ja auf einem Gitterplatz bleibt.

Der Fall der Vordissoziation kann analog dem der Dissoziation behandelt werden.

Solange die Energie zur Bildung von Gitterleerstellen im Kristall ungefähr gleich der Verdampfungsenergie ist, ist die Konzentration der Gitterleerstellen (d. h. ihre Anzahl in der Volumeneinheit des Kristalls) ungefähr gleich der Konzentration des gesättigten Dampfes über dem Kristall bei derselben Temperatur. Die Anzahl der verlagerten Atome müßte sogar bei $U' = U''$ etwas von der Zahl der Gitterleerstellen abweichen, wenn sich die Schwingungsfrequenzen v und v' voneinander unterscheiden. Im Falle ihrer Gleichheit und bei Gleichheit der Energien ($U' = U''$) könnte man allein nur den Prozeß der Dissoziation als Ursache der Unordnung im Kristall (d. h. des Vorhandenseins von Gitterleerstellen und verlagerten Atomen in gleicher Anzahl $N' = N''$) ansehen (die beiden anderen Prozesse würden sich hierbei nicht auf das Ergebnis auswirken). Die Gleichgewichtsbedingung würde hierbei durch eine für bimolekulare Reaktionen charakteristische Beziehung ausgedrückt werden, wie z. B. die für die Dissoziation zweiatomiger Gase,

$$\frac{N'^2}{N} = K,$$

wobei $K = N \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$ und U die Dissoziationsenergie ist, die gleich der Summe $U' + U'' = 2U'$ ist.

Im allgemeinen, d. h. bei ungleichen Anzahlen N' und N'', gilt die allgemeinere Beziehung, die die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Atomen und den Dissoziationsprodukten darstellt:

$$\frac{N' N''}{N} = K = N e^{-\frac{U' + U''}{kT}}.$$

Wir werden jedoch auf diese Frage nicht näher eingehen.

§ 4. Die Kinetik von Strukturstörungen und die Wärmebewegung der Störstellen im Kristall

Die Gitterleerstellen und die verlagerten Atome bleiben nicht für immer an dem Ort, an dem sie entstanden sind, sondern gehen von Zeit zu Zeit auf einen der anliegenden äquivalenten Plätze im Abstand $\delta (= \delta', \delta'')$ über, der, wenn nicht genau, so doch größenordnungsmäßig der Entfernung zwischen zwei benachbarten Atomen im idealen Kristallgitter gleich ist. Die Anzahl solcher äquivalenten Plätze ist offensichtlich gleich der Anzahl der unmittelbaren Nachbarn, d. h. der Gitterkoordinationszahl z.

Eine „Störstelle", d. h. eine Gitterleerstelle oder ein verlagertes Atom, behält ihre Lage innerhalb eines gewissen Zeitintervalles unverändert bei, dessen Mittelwert gleich $\tau (= \tau', \tau'')$ ist. Tatsächlich kann diese Zeitdauer länger oder kürzer als τ sein. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Verweilzeit größer oder gleich t ist, wird durch die Formel

$$p(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

ausgedrückt, die bereits oben (§ 1) von uns für den analogen Fall der gewöhnlichen Verdampfung abgeleitet wurde.

Das Verhältnis
$$w = \frac{\delta}{\tau} \tag{24}$$
kann als mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der betrachteten „Störung" im Kristallgitter definiert werden. Ihre Bewegung ist von ungeordnetem Charakter in dem Sinne, daß die aufeinanderfolgenden Verschiebungen, aus denen sie besteht, in ihrer Richtung voneinander unabhängig sind. Somit erinnert die betrachtete Verschiebung an die Bewegung von Gasmolekülen, wobei δ die Rolle der mittleren freien Weglänge λ spielt. Der Unterschied besteht darin, daß die Weglängen in einem Gas nicht gleich, sondern nach dem Gesetz von CLAUSIUS verteilt sind (so daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der zurückgelegte Weg gleich oder größer als x ist, gleich $e^{-\frac{x}{\lambda}}$ ist), während in unserem Fall die elementaren Verschiebungen immer den gleichen Wert δ haben. Ein anderer, ebenfalls wenig bedeutender Unterschied besteht darin, daß bei einem Gas die Richtung des Weges stets beliebig sein kann, während bei den von uns betrachteten elementaren Verschiebungen nur eine beschränkte Anzahl von Richtungen (z) vorkommt.

Wir sehen somit, daß die Wärmebewegung in Kristallen, wenigstens bei hohen Temperaturen, nicht auf kleine Schwingungen um unveränderliche Gleichgewichtslagen zurückgeführt werden kann, wie gewöhnlich angenommen wird. Sie stellt vielmehr eine Kombination derartiger Schwingungen mit aufeinanderfolgenden elementaren Verschiebungen der Gleichgewichtslagen auf verschiedene Gitterplätze (aus einem besetzten auf einen benachbarten freien) bei der Bewegung von Gitterleerstellen oder auf verschiedene Zwischengitterplätze bei verlagerten Atomen dar. Außerdem sind natürlich Verschiebungen von einem Gitterplatz auf einen benachbarten Zwischengitterplatz (bei Dissoziation) oder umgekehrt von einem Zwischengitterplatz auf den benachbarten freien Gitterplatz (bei Rekombination) möglich. Im Endergebnis wandern die Atome im gesamten Kristall umher, indem sie sich ständig verschieben, ganz so wie es bei Gasen der Fall ist, allerdings natürlich bei weitem langsamer. Das Vorhandensein dieser Ähnlichkeiten des Kristallzustandes mit dem gasförmigen Zustand erlaubt es, den realen festen Körper als eine Art Synthese eines idealen Kristalls und eines idealen Gases aufzufassen.

Man kann aus dem Verhältnis der Verschiebungsgeschwindigkeit der Atome $w = \delta/\tau$ einerseits und der mittleren Translationsgeschwindigkeit der Atome $v = \sqrt{kT/m}$ andererseits auf die relative Verschiebungsgeschwindigkeit der Atome im Kristall und im Gas schließen. (Es ist übrigens zu beachten, daß bei genügend hohen Temperaturen die mittlere Geschwindigkeit der Translationsbewegung im gasförmigen Zustand praktisch mit der mittleren Geschwindigkeit der Schwingungsbewegung im festen Zustand übereinstimmt.) Nehmen wir $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ an, so gilt ebenso wie bei der

Verdampfung (siehe unten):

$$\frac{w}{v} = \frac{\delta}{\tau_0 \sqrt{\frac{kT}{m}}} e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Für $\delta = 10^{-8}$ cm und $\tau_0 = 10^{-13}$ s erhalten wir für das Verhältnis δ/τ_0 den Wert 10^5 cm/s, d. h. einen Wert in der gleichen Größenordnung wie die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung $\sqrt{kT/m}$ bei Zimmertemperatur. Somit gilt annähernd

$$w = v e^{-\frac{U}{kT}},$$

d. h., die Verschiebungsgeschwindigkeit der Atome im Kristall ist annähernd um das $e^{\frac{U}{kT}}$ fache kleiner als im Gas.

Man muß übrigens beachten, daß bei einem Gas die Verschiebungsgeschwindigkeit der Teilchen bei einem gegebenen Geschwindigkeitswert v der Wärmebewegung noch von der mittleren freien Weglänge λ abhängt, da sie direkt proportional dieser Länge, d. h. direkt proportional dem Produkt $v\lambda$ ist. Ein Drittel dieses Produkts

$$D = \frac{1}{3} v \lambda \tag{25}$$

ist bekanntlich der Diffusionskoeffizient oder genauer der Koeffizient der „Selbstdiffusion" des Gases. Er bestimmt seine Zähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, also die Eigenschaften, die vom Ausgleich der makroskopischen Bewegungsgröße der Teilchen und ihrer mittleren Wärmeenergie bei gegenseitiger Verschiebung abhängen.

Bezeichnen wir mit τ die mittlere Zeit, die das Gasteilchen zum Durchlaufen einer freien Weglänge benötigt, und setzen wir $v = \lambda/\tau$, so können wir die vorhergehende Formel in

$$D = \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\tau} \tag{25a}$$

umschreiben. Wir bezeichnen mit r die wahre (veränderliche) Weglänge des Teilchens. Nach der Formel von CLAUSIUS gilt für den Mittelwert von r:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{dr}{\lambda}.$$

Dieser Mittelwert ist gleich λ. Indem man analog den Mittelwert von r^2 bildet, erhält man

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{dr}{\lambda} = 2\lambda^2.$$

Somit ist die Formel (25a) äquivalent dem Ausdruck:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{r^2}}{\tau}. \tag{25b}$$

Diesen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten (oder den der Selbstdiffusion) entwickelte EINSTEIN in seiner Theorie der BROWNschen Bewegung. Er bleibt für jede ungeordnete Bewegung unter der Bedingung richtig, daß die Verschiebungen der Teilchen, die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen der Dauer τ erfolgen, vollkommen voneinander richtungsunabhängig sind. Diese Bedingung beschränkt die Wahl der Zeit τ durch einen gewissen Minimalwert, der bei Gasen, wie wir schon gesehen haben, mit der mittleren Zeit übereinstimmt, die das Teilchen zum Durchlaufen einer freien Weglänge benötigt. Bei der Bewegung einer „Störstelle" in Kristallen kann der kleinste zulässige Wert τ der mittleren Verweilzeit einer „Störung" an ein und demselben Ort (Gitterplatz oder Zwischengitterplatz) gleichgesetzt werden, da aufeinanderfolgende elementare Verschiebungen dieser Störstelle voneinander hinsichtlich ihrer Richtung unabhängig sind. Der Betrag der Verschiebung ist für Störstellen jeglicher Art als gleich groß anzusehen. Setzt man dementsprechend $\overline{r^2} = \delta^2$ (wobei $\delta = \delta''$ für Gitterleerstellen und $\delta = \delta'$ bei verlagerten Atomen gilt), so erhält man für den Diffusionskoeffizienten folgenden Ausdruck:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau}. \tag{26}$$

Diesen Ausdruck kann man vollkommen exakt mit Hilfe einer Überlegung ableiten, die der EINSTEINschen in der Theorie der BROWNschen Bewegung analog ist. Dabei muß man voraussetzen, daß eine „Störstelle" in drei zueinander senkrechten Richtungen um ein Intervall der Länge δ verschoben werden kann. Bei anderen Richtungen der elementaren Verschiebungen kann im Ausdruck für D der Zahlenfaktor einen von 1/6 abweichenden Wert annehmen[1]).

Da die Größe δ als bekannt vorausgesetzt wird, ist die einzige Größe, die zur vollständigen Beschreibung der „BROWNschen" oder „Diffusions"-Bewegung der Störstellen im Kristall zu bestimmen ist, die mittlere Verweilzeit τ in einer bestimmten Lage.

Wir betrachten zuerst den Fall einer einzelnen Gitterleerstelle. Jedes der sie umgebenden Atome hat gleiche Aussichten, in sie hineinzugelangen, was einer Verschiebung der Gitterleerstelle in die Ausgangslage des betreffenden Atoms äquivalent ist.

Die potentielle Energie eines dieser Atome (unter der Voraussetzung, daß alle übrigen an den entsprechenden Gitterplätzen verbleiben) ändert sich

[1]) Im allgemeinen Fall ist sein Wert gleich $1/2 \cdot \overline{\cos^2 \theta}$, wobei θ der Winkel zwischen der Richtung der Verschiebung und einer beliebigen Achse ist, und $\overline{\cos^2 \theta}$ den Mittelwert von $\cos^2 \theta$ für die z möglichen Verschiebungen mit verschiedenen Richtungen darstellt.

bei seiner Verschiebung aus seiner Ausgangslage (die nun die neue Gitterleerstelle wird) in seine neue Lage (die ja die Ausgangslage der Gitterleerstelle ist) nach einem Gesetz, das durch die ausgezogene Kurve in Abb. 3 dargestellt wird.

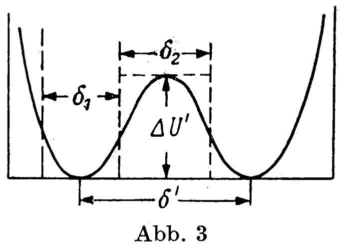


Abb. 3

Diese Kurve hat die Form einer „Potentialschwelle“, die zwei äquivalente Potentialnäpfe oder Gitterleerstellen voneinander trennt. Der Einfachheit halber ersetzen wir diese Schwelle durch eine rechtwinklige mit der konstanten Höhe $\Delta U'$, bezogen auf das Niveau der beiden Gitterleerstellen. Die Wahrscheinlichkeit P_1, das Atom in einer der Gitterleerstellen anzutreffen (angenommen in der linken), muß in diesem Fall mit der Wahrscheinlichkeit P_2, es im Maximum (auf dem Plateau) der sie trennenden Schwelle anzutreffen, durch die BOLTZMANNsche Beziehung verknüpft sein:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\delta_2}{\delta_1} e^{-\frac{\Delta U'}{kT}},$$

wobei δ_1 und δ_2 die Breiten der Schwelle und der Gitterleerstelle sind.

Da die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Anordnung proportional der Verweilzeit in dieser Anordnung ist, kann das Verhältnis P_2/P_1 durch das Verhältnis der entsprechenden Zeitintervalle t_2/t_1 ersetzt werden.

Das betrachtete Atom kann die Schwelle nur dann überschreiten, wenn es zufällig durch Wechselwirkung mit benachbarten Atomen kinetische Energie gewonnen hat, die gleich oder größer als die „Höhe“ $\Delta U'$ der Schwelle ist, und wenn es hierbei eine Geschwindigkeit in Richtung von links nach rechts erhalten hat. Nach dem Übertritt über die Schwelle in die rechte Gitterleerstelle würde das Atom sofort wieder zurückkehren, wenn die erhöhte kinetische Energie beim Fall in die rechte Mulde vollkommen wiedergewonnen werden würde. Wir setzen jedoch voraus, daß, wenn auch nicht die gesamte Energie, so doch wenigstens ein Teil von ihr von dem betrachteten Atom an seine neuen Nachbarn übertragen wird. Dadurch fällt das Atom in die rechte Gitterleerstelle mit einer weniger als $\Delta U'$ betragenden kinetischen Energie, d. h. einer für die Rückkehr nach links nicht mehr ausreichenden Energie. Diese Annahme stützt sich darauf, daß die benachbarten Atome eines Kristalls in sehr starker Wechselwirkung miteinander stehen. Ihre strenge Begründung ist ein schwieriges Problem, das bis heute noch nicht zu lösen versucht wurde. Diese Annahme ist für alles Folgende höchst bedeutsam und soll von uns Hypothese der „plötzlichen Abgabe“ überschüssiger kinetischer Energie genannt werden. Hierbei wird angenommen, daß die Abgabe der überschüssigen kinetischen Energie innerhalb einer Zeit erfolgt, die die Dauer einer Schwingung des Atoms um seine Gleichgewichtslage nicht überschreitet, wobei diese Schwingungsdauer unter der Voraussetzung unbewegter Umgebungsatome bestimmt sei. Es ist zu bemerken, daß diese Voraussetzung eigentlich mit unserer Hypothese unvereinbar ist, da der

Energieaustausch zwischen dem vorgegebenen Atom und den umgebenden Atomen nur dann möglich ist, wenn die letzteren zusammen mit dem ersteren in eine Schwingungsbewegung kommen können. Bei der Betrachtung dieser Schwingungsbewegung wäre es richtiger, alle Atome des Körpers als ein einziges zusammenhängendes System zu behandeln (wie es auch in der DEBYEschen Theorie der spezifischen Wärme geschieht). Diese Behandlung ist jedoch mit größeren Schwierigkeiten verbunden und kann kaum zu Ergebnissen führen, die wesentlich von den nach der dargelegten elementaren Theorie erhaltenen abweichen. Wir bemerken weiter, daß der Fehler dieser Theorie, der von der individuellen Betrachtung der Schwingungsbewegung eines einzelnen Atoms unter der Voraussetzung der Unbeweglichkeit aller übrigen herrührt, durch das Prinzip der plötzlichen Abgabe der überschüssigen kinetischen Energie nach dem Übertritt des Atoms über die Potentialschwelle kompensiert wird. Somit kann die Rückkehr des Atoms aus der rechten in die linke Ausgangsgitterleerstelle im Mittel nur nach der Zeit t_1 erfolgen, die für die erneute Ansammlung eines Betrages an kinetischer Energie notwendig ist, der größer als $\Delta U'$ ist, wenn nicht im Laufe dieser Zeit die Gitterleerstelle durch irgendein anderes Atom besetzt wurde.

Die Größe t_1 ist folglich ein Maß für die Zeit, die von dem betrachteten Atom für die Ansammlung einer kinetischen Energie gleich oder größer als $\Delta U'$ gebraucht wird. Dagegen ist die Größe t_2 ein Maß für die Zeit, die zum Abklingen der kinetischen Energie des Atoms bis auf das mittlere Niveau, das der gegebenen Temperatur des Körpers entspricht, erforderlich ist.

Da diese mittlere kinetische Energie (bei einem Freiheitsgrad) für ein beliebig gelegenes Atom gleich $\frac{1}{2}kT$, d. h. unabhängig von seiner potentiellen Energie ist, muß es im Mittel die Schwelle mit derselben Geschwindigkeit $\sqrt{kT/m}$ überschreiten, mit der es schwingt, wenn es sich in einer der Gitterleerstellen befindet. Daraus folgt, daß die für den Übergang aus der einen in die andere Gitterleerstelle benötigte Zeit t_2 gleich $\frac{\delta_2}{\sqrt{kT/m}}$ ist. Die mittlere Zeitdauer, während der ein Atom mit seiner Ausgangslage verbunden bleibt, wird folglich durch die Formel

$$t_1 = t_2 \frac{\delta_1}{\delta_2} e^{\frac{\Delta U'}{kT}} = \frac{\delta_1}{\sqrt{\frac{kT}{m}}} e^{\frac{\Delta U'}{kT}}$$

ausgedrückt.

Das Verhältnis $\frac{\delta_1}{\sqrt{kT/m}}$ ist bei mittleren Temperaturen annähernd gleich der Schwingungsdauer τ_0' des Atoms um seine mittlere Gleichgewichtslage (neben einem freien Gitterplatz), so daß die vorhergehende Beziehung in der Form

$$\tau' = \tau_0' e^{\frac{\Delta U'}{kT}} \tag{27}$$

geschrieben werden kann, wobei τ' mit t_1 gleichbedeutend ist.

Diese Beziehung hängt praktisch nicht von der speziellen Form der Potentialschwelle ab, die bei ihrer Ableitung angenommen wurde. Für eine Schwelle, wie sie durch die ausgezogene Linie in Abb. 3 dargestellt wird, kann man sie auf völlig die gleiche Art finden wie den Ausdruck (10a) für die mittlere Lebensdauer eines Atoms eines festen Körpers auf dessen Oberfläche. Der Verdampfung des Atoms in den umgebenden Raum V entspricht im vorliegenden Fall der Übergang aus der Gitterleerstelle auf das Maximum der Potentialschwelle, wobei die Höhe dieser Schwelle $\Delta U'$, die wir Aktivierungsenergie nennen, die Rolle der Verdampfungsenergie spielt.

Diese Analogie zwischen dem Anheben des Atoms aus dem Potentialnapf auf das Maximum der Potentialschwelle, die ihn vom benachbarten Napf trennt, mit dem Verdampfungsprozeß besteht nur dann, wenn beim Überschreiten der Schwelle die gesamte Energie des Atoms praktisch unverändert bleibt, d. h., wenn man den Energieaustausch zwischen dem verschobenen und den umgebenden Atomen innerhalb der kurzen Zeit, die für diesen Übergang notwendig ist, vernachlässigen kann. In Wirklichkeit findet ein solcher Energieaustausch im Laufe der gesamten Wanderung aus der einen in die andere Potentialmulde statt. Der durch Vernachlässigung dieses Austausches auf der Schwelle (oder in der Nähe der letzteren) verursachte Fehler wird durch die Annahme kompensiert, daß die Abgabe der überschüssigen Energie beim Herunterfallen von dieser Schwelle in den neuen Napf mit erhöhter Geschwindigkeit erfolgt.

Dieses „Herunterfallen“ ist der Umkehrung der Verdampfung, d. h. der Kondensation eines Dampfatoms auf der Oberfläche des festen Körpers analog. Wie schon früher erwähnt, wird beim Auftreffen eines Atoms auf die Kristalloberfläche dieses nicht unbedingt auf ihr festgehalten, sondern kann reflektiert werden. Dieser Reflexion würde in unserem Falle die sofortige Rückkehr des Atoms in seine Ausgangsleerstelle entsprechen.

Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit dieser Reflexion, die durch nicht genügend schnelle Abgabe der kinetischen Energie verursacht wird, in welche die potentielle Energie der Anziehungskräfte umgesetzt wird, mit r, so wird die Kondensationsgeschwindigkeit und folglich auch die zu ihr proportionale Wahrscheinlichkeit einer Verdampfung in der Zeiteinheit $\alpha = \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}}$ im Verhältnis $(1 - r) : 1$ verkleinert.

Bei Einführung eines entsprechenden Reflexionskoeffizienten r', der gleich der Wahrscheinlichkeit der sofortigen Rückkehr aus der neuen Gitterleerstelle in die alte ist, müssen wir die Wahrscheinlichkeit des effektiven Übergangs aus der ersten in die zweite Gitterleerstelle im Verhältnis $(1 - r') : 1$ verkleinern, was einer Vergrößerung der mittleren Verweilzeit des Atoms in der Ausgangsgitterleerstelle im Verhältnis $1 : (1 - r')$ entspricht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich für (27)

$$\tau' = \frac{\tau_0'}{1 - r'} e^{\frac{\Delta U'}{kT}} .$$

Man kann praktisch jedoch für die überwiegende Mehrzahl aller Körper die Wahrscheinlichkeit r' gleich Null setzen.

Wir haben bis jetzt angenommen, daß die Bewegung eines jeden Atoms im Kristallgitter so vor sich geht, als nähmen die übrigen Atome gar nicht an dieser Bewegung des Teilchens teil, sondern verharrten in ihren normalen Gleichgewichtslagen. In Wirklichkeit müssen die umgebenden Atome beim Eindringen irgendeines Atoms von einem Gitterplatz auf einen der Zwischengitterplätze etwas seitlich verschoben werden, damit sie ihm Platz machen. Ebenso müssen bei der Verschiebung eines verlagerten Atoms von einem Zwischengitterplatz in einen benachbarten sich die Atome, welche den Ausgangszwischengitterplatz umgeben, den normalen Gleichgewichtslagen (an den Gitterplätzen) nähern, während die Atome, welche die neue Gleichgewichtslage umgeben, ihrerseits „Platz machen" müssen.

Der Einfluß, den diese „begleitende" Bewegung der umgebenden Atome auf die Wahrscheinlichkeit der Verschiebung des betrachteten Atoms von einem Gitterplatz oder Zwischengitterplatz auf den benachbarten hat, kann, wie es auf den ersten Blick scheint, durch die zugrunde gelegte Definition der potentiellen Energie U oder ΔU berücksichtigt werden. Tatsächlich werden die Dinge dadurch kompliziert, daß man die Wärmebewegung des gegebenen Atoms nicht isoliert von der Bewegung seiner Nachbarn betrachten darf. Somit ist es notwendig, bei der Betrachtung des Problems einer Verschiebung eines beliebigen Atoms einen aus diesem Atom sowie allen umgebenden Atomen bestehenden Bereich, strenggenommen sogar den ganzen Körper, ins Auge zu fassen. Von diesem Standpunkt betrachtet, hat man den Übertritt eines gegebenen Atoms über das Maximum der Schwelle, die die Ausgangsgleichgewichtslage von der neuen trennt, als eine Fluktuation besonderer Art anzusehen, deren Wahrscheinlichkeit bei gegebener Temperatur des Körpers nicht durch eine Vergrößerung der potentiellen Energie des betreffenden Atoms, sondern durch die Vergrößerung der freien Energie ΔF des gesamten Systems oder, bei gegebenem Außendruck, durch die Vergrößerung seines thermodynamischen Potentials $\Delta \Phi$ bestimmt wird. Ersetzt man ΔU durch $\Delta \Phi$ und berücksichtigt man, daß $\Delta \Phi = \Delta W - T \Delta S + p \Delta V$ ist, wobei ΔS der Entropiezuwachs und ΔV die Volumenvergrößerung des Körpers sind, die mit der betrachteten Fluktuation (d. h. der Erreichung des Maximums der Schwelle) verknüpft sind, so erhält man für die mittlere Verweilzeit des Atoms in der gegebenen Gleichgewichtslage den folgenden Ausdruck:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta S}{k}} e^{-\frac{\Delta W + p \Delta V}{kT}} . \tag{27a}$$

Ein Ausdruck dieser Form wurde zum erstenmal in die Kinetik chemischer Reaktionen von Polanyi, Wigner und Eyring eingeführt; letzterer wandte ihn später auf Prozesse der eben betrachteten Art an. Die Theorie gibt jedoch nicht die Möglichkeit, die Größen ΔW, ΔS und ΔV, die dem Zwischenzustand entsprechen, tatsächlich zu berechnen. Sie werden nur durch die Festlegung des Prinzips begrenzt, daß der Übergang aus dem einen stabilen Zustand in den benachbarten über einen Zwischenzustand erfolgt, dem ein

kleinerer Wert des Maximums von $\Delta\Phi$ entspricht als allen benachbarten Zwischenzuständen. Mit anderen Worten, wenn die betrachtete Verschiebung (die mit der Umlagerung des Atoms verknüpft ist) durch eine gewisse Koordinate x beschrieben wird, so hat im Übergangspunkt (Maximum der Schwelle) $\Delta\Phi$ als Funktion von x ein Maximum, das gleichzeitig allen übrigen Koordinaten die zur Beschreibung der Konfiguration des betrachteten Systems dienen, gegenüber ein Minimum ist („Sattelpunkt"). Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß man den Größen ΔW, ΔS und ΔV, die den Zwischenzustand charakterisieren, einen ganz bestimmten Wert zuordnen kann, obwohl der Zwischenzustand im Prinzip höchst verschieden sein kann: In den meisten Fällen wird der Übergang durch solche Zwischenzustände realisiert, für die $\Delta\Phi_{max}$ (als Funktion von x) den kleinsten Wert (als Funktion der übrigen Koordinaten) hat[1]).

Das Ersetzen der potentiellen Energie ΔU des Zwischenzustandes durch das entsprechende thermodynamische Aktivierungspotential $\Delta\Phi$ ist dem Ersetzen von U durch Φ, wie es bei der Berechnung der Anzahl der verlagerten Atome und der Gitterleerstellen in § 3 durchgeführt wurde, völlig analog. In beiden Fällen führt es zu einer analogen (exponentiellen) Abhängigkeit des Dissoziationsgrades N'/N oder N''/N und der Verschiebungsgeschwindigkeit δ/τ vom Außendruck [siehe Formel (19a) und (27a)].

Die Diffusionsbewegung der Gitterleerstellen allein würde zu einer allgemeinen Verschiebung der Atome im Kristall im Laufe einer freilich sehr beträchtlichen Zeit führen. In Wirklichkeit kann diese Verschiebung der Atome auch durch ihren Übergang (auf der Oberfläche oder im Innern des Kristalls) von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz (Dissoziation) und durch weitere Verschiebungen von dem einen Zwischengitterplatz auf einen benachbarten erfolgen, solange das verlagerte Atom nicht wieder die Oberfläche des Kristalls erreicht oder auf eine Gitterleerstelle stößt. Wenn es die letztere aufgefüllt hat, ist es von neuem für eine mehr oder weniger lange Zeitdauer zu einem festen Aufenthalt auf einem neuen Kristallgitterplatz zurückgekehrt.

Die Zahl solcher Rekombinationsprozesse ist im Zustand des statistischen Gleichgewichts gleich der Zahl der umgekehrten Vorgänge, d. h. der Dissoziationsprozesse, die zur Entstehung der verlagerten Atome und Gitterleerstellen führen. (Wir wollen hierbei das Zwischenstadium der „Vordissozisation" nicht berücksichtigen.)

Wir setzen zunächst voraus, daß die Gitterleerstellen unbeweglich bleiben, und berechnen die mittlere Weglänge l, die von einem verlagerten Atom von

---

[1]) In der Theorie wird die Formel von POLANYI-WIGNER-EYRING (27b) gewöhnlich in einer etwas anderen Form geschrieben, die der Substitution von $\frac{h}{kT}$ für τ_0 entspricht, wobei h die PLANCKsche Konstante ist. Dieser Unterschied hängt mit einer etwas anderen Definition der Größe $\Delta\Phi$ zusammen und ist nicht von prinzipieller Bedeutung. Es ist klar, daß bei hohen Temperaturen Quanteneffekte keine Rolle spielen können und daß die Konstante h in dem Faktor vor der Exponentialfunktion wegfallen muß.

irgendeiner beliebigen Ausgangslage bis zur Rekombination mit einer beliebigen Gitterleerstelle zurückgelegt wird. Diese Länge kann ebenso wie bei einem Gas durch die Bedingung bestimmt werden, daß das Volumen eines Röhrchens der Länge l mit dem Querschnitt $s = \pi\delta^2$ (wobei δ den effektiven Abstand darstellt, in dem die Möglichkeit einer Rekombination zwischen einem verlagerten Atom und einer Gitterleerstelle besteht) gleich dem mittleren Volumen ist, das im Kristall auf eine Gitterleerstelle entfällt, d. h. gleich dem reziproken Wert der Konzentration der Gitterleerstellen $n' = N'/V$. Wir erhalten somit

$$l = \frac{1}{s n'} . \tag{28}$$

Die Länge l besteht aus l/δ'' elementaren Verschiebungen, von denen jede im Durchschnitt während der Zeit τ'' erfolgt. Daraus folgt, daß ein verlagertes Atom bei seiner Wanderung durch die Zwischengitterplätze im Mittel nach der Zeit

$$t = l \frac{\tau''}{\delta''} = \frac{l}{w''}$$

auf eine Gitterleerstelle stößt, d. h. nach

$$t = \frac{1}{s n' w''} , \tag{29}$$

wobei w'' die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit ist, die durch die Formel

$$w'' = \frac{\delta''}{\tau''} = \frac{\delta''}{\tau_0''} e^{-\frac{U''}{kT}} \tag{30}$$

bestimmt wird.

Der Kehrwert von (29) kann als Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens (des „Stoßes“) eines verlagerten Atoms mit einer Gitterleerstelle in der Zeiteinheit definiert werden. Da ein solches Zusammentreffen praktisch einer Rekombination äquivalent ist, gilt für die Gesamtzahl der Rekombinationen zwischen verlagerten Atomen und Gitterleerstellen in der Volumeneinheit des Kristalls in der Zeiteinheit

$$Q = s w'' n' n'' .$$

Um die Beweglichkeit der Gitterleerstellen zu berücksichtigen, muß man w'' durch die mittlere Geschwindigkeit w der Verschiebung eines verlagerten Atoms relativ zu einer Gitterleerstelle ersetzen. Ebenso wie im Falle des Zusammenstoßes zwischen den Molekülen eines Gases bestimmt man diese mittlere Geschwindigkeit durch die Formel

$$w = \sqrt{w'^2 + w''^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta'}{\tau'}\right)^2 + \left(\frac{\delta''}{\tau''}\right)^2} . \tag{30a}$$

Somit gilt

$$Q = s w n' n'' . \tag{31}$$

Setzt man hier die Ausdrücke

$$n' = n e^{-\frac{U'}{kT}} , \qquad n'' = n e^{-\frac{U''}{kT}}$$

für die Konzentration der Gitterleerstellen und der verlagerten Atome ein (n ist die Gesamtzahl der Kristallatome oder der Gitterplätze im Kristallgitter in der Volumeneinheit), so erhält man schließlich

$$Q = w s n^2 e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{31a}$$

wobei $U = U' + U''$ ist.

Im Zustand des statistischen Gleichgewichts ist die durch diese Formel bestimmte Anzahl der Rekombinationen gleich der Anzahl der Dissoziationsprozesse, die in der Volumeneinheit des Kristalls in der Zeiteinheit erfolgen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß, auf die Zeiteinheit bezogen, gleich

$$p = w s n e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{32}$$

Der Kehrwert dieses Ausdrucks stellt die mittlere Zeitdauer θ dar, während der ein beliebiges Atom auf ein und demselben Gitterplatz des Kristallgitters verbleibt, bevor es diesen Gitterplatz verläßt und vom festen Aufenthalt zu einer Wanderung durch die Zwischengitterplätze übergeht[1]).

Ist die Geschwindigkeit w' gegenüber w'' sehr klein, so kann man $w = \frac{\delta''}{\tau_0''} e^{-\frac{\Delta U''}{kT}}$ setzen. Da ferner $s\delta'' = \pi\delta^2\delta''$ annähernd gleich dem Volumen ist, das auf ein Atom im Kristall entfällt, so wird das Produkt $s\delta'' n$ gleich Eins sein, so daß der Ausdruck für die Verweilzeit eines Atoms auf einem Gitterplatz die Form

$$\theta = \tau'' e^{\frac{U}{kT}} \tag{32a}$$

oder

$$\theta = \tau_0'' e^{\frac{U+\Delta U''}{kT}} \tag{32b}$$

annimmt, wobei $\tau'' = \tau_0'' e^{\frac{\Delta U''}{kT}}$ die „Halte"zeit auf einem der Zwischengitterplätze bedeutet.

Wir merken an, daß die Ausdrücke für τ'' und θ vollkommen analog sind. Der zweite unterscheidet sich von dem ersten nur dadurch, daß die Aktivierungsenergie $\Delta U''$ durch die Summe aus der letzteren und der Dissoziationsenergie U ersetzt ist.

Neben der gemeinsamen Entstehung verlagerter Atome und Gitterleerstellen durch die Dissoziationsprozesse besteht die Möglichkeit ihrer unabhängigen Entstehung auf der Oberfläche des Kristalls durch den Prozeß der „Lösung des umgebenden Vakuums" oder der „Selbstlösung". Berücksichtigt man auch hier nicht das Zwischenstadium (das mit der Adsorption von „Gitterleerstellen" verknüpft ist), so kann man die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse wie folgt berechnen:

---

[1]) Man kann die Formel (32) direkt erhalten, wenn man berücksichtigt, daß der Übergang eines Atoms von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz über das Zwischenstadium führt, dessen Energie die Dissoziationsenergie um ΔU, das gleich oder annähernd gleich $\Delta U''$ oder $\Delta U'$ ist, übersteigt. Die Summe $U + \Delta U$ stellt die Aktivierungsenergie für den vorliegenden Übergang dar.

Die Anzahl von Gitterleerstellen, die in der Zeiteinheit in beliebiger Richtung eine Flächeneinheit des Kristalls sowohl in seinem Innern als auch auf seiner Oberfläche durchdringen, ist gleich $\frac{1}{6} n' w'$. Also ist aus diesem Ausdruck die Anzahl der Gitterleerstellen zu bestimmen, die aus dem Kristall auf seine Oberfläche (bezogen auf die Zeit- und Flächeneinheit) heraustreten. Berücksichtigt man, daß hierbei die Gitterleerstellen verschwinden (und nicht durch eine Art von „Reflexion" von der Oberfläche zurückkehren), so muß die Anzahl der Gitterleerstellen, die auf der Flächeneinheit entstehen, im Zustand des statistischen Gleichgewichts gleich $\frac{1}{6} n' w'$ sein. Andererseits kann diese Anzahl in der Form $n\delta' p'$ dargestellt werden, wobei $n\delta'$ die Anzahl der Atome in der Flächeneinheit der Oberflächenschicht und p' die Wahrscheinlichkeit einer „unvollständigen" Verdampfung eines dieser Atome ist, d. h. der Entstehung einer adsorbierten Gitterleerstelle an seiner Stelle, die dann vom Kristall absorbiert wird. Wir erhalten daher

$$p' = \frac{1}{6} \frac{n'}{n} \frac{w'}{\delta'},$$

d. h.

$$p' = \frac{1}{6} \alpha' e^{-\frac{U'}{kT}},$$

wobei

$$\alpha' = \frac{w'}{\delta'} = \frac{1}{\tau'} = \nu_0' e^{-\frac{\Delta U'}{kT}}$$

oder

$$p' = \frac{1}{6} \nu_0' e^{-\frac{U' + \Delta U'}{kT}} \tag{33a}$$

gilt.

Vollkommen analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit der Selbstlösung eines Kristallatoms, bezogen auf die Zeit- und Flächeneinheit, den Ausdruck

$$p'' = \frac{1}{6} \nu_0'' e^{-\frac{U'' + \Delta U''}{kT}}. \tag{33b}$$

Obgleich wir die vorangegangenen Ausdrücke für p, p' und p'' unter der Annahme eines statistischen Gleichgewichts eingeführt haben, behalten sie ihre Gültigkeit auch beim Fehlen dieses Gleichgewichts. In diesem Fall werden sich die Konzentrationen der Gitterleerstellen und der verlagerten Atome mit der Zeit verändern, wobei sie ihren Gleichgewichtswerten zustreben. Der Verlauf dieser Veränderung kann mit Hilfe folgender Gleichungen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'}{\partial t} &= D' \nabla^2 n' + np - s w n' n'', \\ \frac{\partial n''}{\partial t} &= D'' \nabla^2 n'' + np - s w n' n'', \end{aligned} \tag{34}$$

in denen das erste Glied die Änderung der Konzentration, die durch die Diffusion (von der Oberfläche oder auf die Oberfläche) bedingt ist, das zweite Glied die durch die Dissoziation und das dritte die durch Rekombination bedingte Konzentrationsänderung bestimmt. Bei Integration dieser Gleichungen ist es notwendig, von Randbedingungen der Form

$$n\,\delta' p' - \frac{1}{6}\,w' n' = -D' \frac{\partial n'}{\partial z}, \quad n\,\delta'' p'' - \frac{1}{6}\,w'' n'' = -D'' \frac{\partial n''}{\partial z}$$

auszugehen, die sich auf eine Oberfläche beziehen, die senkrecht zu z liegt (die z-Achse wird in Richtung zum Körperinnern angenommen), und die mit denen übereinstimmen, die man bei der Behandlung der Absorption von Gas durch einen Körper in einer Atmosphäre dieses Gases erhält.

Wir bemerken, daß die zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts notwendige Zeit (z. B. bei einer plötzlichen Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur des Körpers) dann erheblich größer ist, wenn die Oberflächenprozesse die wesentliche Rolle spielen, als in dem Fall, daß die Volumenprozesse (Dissoziation und Rekombination) ausschlaggebend sind; im ersten Fall muß diese Zeit bei Vergrößerung der Körperabmessungen zunehmen.

Bei einer plötzlichen Senkung der Kristalltemperatur bilden Gitterleerstellen und verlagerte Atome ihrerseits eine Art übersättigter Lösung, die sich allmählich durch die schon oben behandelten Prozesse der Rekombinationen und Diffusionen dem neuen Sättigungspunkt nähern wird. Dieses Bild muß jedoch in einer wesentlichen Beziehung ergänzt werden. An Stelle der Diffusion nach außen können überzählige Gitterleerstellen miteinander „koagulieren", indem sie im Innern des Kristalls mikroskopische Hohlräume mit einer beträchtlichen „inneren Oberfläche" bilden. Eine solche Koagulation ist der Koagulation von Atomen einer im gegebenen Kristall gelösten Beimischung bei dessen Abkühlung völlig analog. Es ist möglich, daß sie eine der wesentlichen Ursachen der Entstehung von Strukturfehlern in Metallblöcken ist, die man durch die üblichen technologischen Prozesse, d. h. durch mehr oder weniger schnelles Erstarren der Schmelze[1]), gewinnt. Die mikroskopischen Hohlräume, die durch Koagulation von Gitterleerstellen entstehen, sind widerstandsfähiger, wenn sie mit im Metall gelösten Gasen gefüllt sind und darum nicht durch die weitere Kaltbehandlung beseitigt werden können.

§ 5. Die Selbstdiffusion und die Diffusion von Beimischungen in Kristallen

Die Verschiebung oder „Selbstdiffusion" der Atome im Kristall kann erstens durch eine Verschiebung von Gitterleerstellen, zweitens durch eine Umlagerung verlagerter Atome, die an einem Gitterplatz durch Dissoziation entstanden sind und durch Rekombination mit einer Gitterleerstelle an einem anderen Platz verschwinden, drittens durch unmittelbare Vertauschung zweier

---

[1]) Siehe J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR, 4, 567, 1936.

(oder mehrerer) benachbarter Atome vor sich gehen. Letzterer Mechanismus wurde zum erstenmal von HEVESY im Zusammenhang mit einer experimentellen Erforschung der Diffusion und Selbstdiffusion in festen Körpern untersucht. Hierbei führte HEVESY bei der Untersuchung der Selbstdiffusion die Methode radioaktiver Isotope ein, indem er Radium D und Thorium B als radioaktive Bleiisotope beim Studium der Selbstdiffusion in metallischem Blei und in Bleihalogenidschichten benutzte[1]). In der letzten Zeit wurde die Methode von HEVESY im Zusammenhang mit der künstlichen Herstellung radioaktiver Isotope von praktisch allen chemischen Elementen weiterentwickelt und zur Untersuchung der Selbstdiffusion in Gold, Kupfer und einer Reihe anderer Stoffe im festen Zustand verwendet.

Diese Methode wird in folgender Weise angewandt. Auf der Oberfläche des zu untersuchenden Kristalls wird eine dünne Schicht einer radioaktiven Substanz aufgetragen. Dann mißt man die Eindringgeschwindigkeit der radioaktiven Atome in das Innere des Kristalls durch Bestimmung der Radioaktivität in verschiedenen Tiefen des Kristalls zu verschiedenen Zeiten.

So konnte man sich vor allem Gewißheit über die Anwendbarkeit der allgemeinen Gleichungen der Diffusionstheorie

$$I_x = -D \frac{\partial n^{**}}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial n^{**}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^{**}}{\partial x^2}$$

auf den vorliegenden Fall verschaffen, wobei n^{**} die Konzentration der radioaktiven Atome in der Tiefe x von der Oberfläche bedeutet (I_x ist der Strom dieser Atome durch eine parallel zur Oberfläche liegende Flächeneinheit), und ferner den Selbstdiffusionskoeffizienten D bei verschiedenen Temperaturen bestimmen.

Hierbei hat man gefunden, daß die Abhängigkeit D von T sehr genau durch die Formel

$$D = A e^{-\frac{W}{kT}} \tag{35}$$

dargestellt wird, in der die Größen A und W praktisch konstant sind. Ihre Werte sind für eine Reihe von Stoffen in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Stoff	A [cm²/s]	W [cal/mol]	$U_{\text{Verdampf.}}$
Pb	6,4	28050	47000
Au	1,85	51000	92000
Cu	11	57200	81000
Bi	10^{-3}	31000	47000

[1]) HEVESY a. PANETH, Z. anorg. Chem. **82**, 323, 1913. Einen Überblick über spätere Arbeiten über die Selbstdiffusion in festen Körpern ist in einem Artikel von HEVESY in Trans. Farad. Soc. **34**, 841, 1938 erschienen.

Zum Vergleich sind in der vierten Spalte die Werte der latenten Verdampfungswärme für die untersuchten reinen Metalle angegeben.

Wir gehen nun zur theoretischen Betrachtung der Selbstdiffusion im Kristall über und werden nacheinander die drei Mechanismen der Selbstdiffusion, die am Anfang dieses Paragraphen erwähnt wurden, untersuchen.

I. Der Gitterleerstellenmechanismus

Die mittlere Zeitdauer, innerhalb derer ein beliebiges Atom (auf einem Gitterplatz) mit einer der Gitterleerstellen zusammentrifft, wird durch die Formel (29) bestimmt, wo die Größe w'' durch w' (die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der Gitterleerstellen) zu ersetzen ist. Unter s ist ein Flächeninhalt der Größenordnung δ^2 oder $\pi\delta^2$ (δ ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen) zu verstehen. Daraus folgt, daß die mittlere Geschwindigkeit, mit der ein gegebenes Atom im Kristall durch Füllen der nächstliegenden Gitterleerstelle verschoben werden kann, gleich

$$w = \frac{\delta}{t} = \delta s n' w'$$

ist oder, da $\delta s \approx \delta^3 = \frac{1}{n}$ ist (n ist die Gesamtzahl der Atome in der Volumeneinheit), gilt

$$w = \frac{n'}{n} w'. \tag{36}$$

Wir sehen somit, daß das Verhältnis w/w' (annähernd) gleich dem Verhältnis n/n' ist und daß folglich unter gewöhnlichen Bedingungen die Geschwindigkeit V sehr klein gegenüber w' ist.

Um den Selbstdiffusionskoeffizienten D der Kristallatome zu erhalten, soweit diese Selbstdiffusion durch den betrachteten Gitterleerstellenmechanismus hervorgerufen wird, haben wir w mit $\frac{1}{6}\delta$ zu multiplizieren. Da andererseits der Diffusionskoeffizient der Gitterleerstellen D' gleich dem Produkt von w' mit $\frac{1}{6}\delta$ ist, erhalten wir die folgende Beziehung zwischen D und D':

$$D = \frac{n'}{n} D'. \tag{36a}$$

Setzen wir hier $\frac{n'}{n} = e^{-\frac{U'}{kT}}$ an und benutzen wir die Formeln

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau'} \quad \text{und} \quad \tau' = \tau_0' e^{\frac{\Delta U'}{kT}},$$

so kommen wir zu folgendem Ausdruck für D:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0'} e^{-\frac{U'+\Delta U'}{kT}}. \tag{37}$$

In seiner Form stimmt er genau mit dem experimentell gewonnen Ausdruck (35) überein, wobei die Parameter A und W folgende Bedeutung haben:

$$A = \frac{\delta^2}{6\tau_0'}, \tag{37a}$$

$$W = U' + \Delta U'. \tag{37b}$$

II. Der Dissoziationsmechanismus

Die Verschiebung von Atomen, die auf den Kristallgitterplätzen angeordnet sind, über Zwischengitterplätze kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden, und zwar: ohne jede Beteiligung von Gitterleerstellen durch Entstehen und Verschwinden verlagerter Atome auf der Kristalloberfläche oder auch durch Entstehen der verlagerten Atome infolge Dissoziation und Verschwinden derselben infolge Rekombination mit Gitterleerstellen im Innern des Kristalls. Die Teilnahme der Gitterleerstellen in letzterem Prozeß der Rekombination ist passiv und hängt nur unwesentlich von der Beweglichkeit der Gitterleerstellen ab.

Bei vollständigem Fehlen von Gitterleerstellen würde der Prozeß der Atomverschiebung durch verlagerte Atome mit einer sehr geringen Geschwindigkeit vor sich gehen. Diese Geschwindigkeit würde von den Abmessungen des Kristalls abhängen, und der durch diesen Mechanismus verursachte Diffusionskoeffizient müßte eine Funktion dieser Abmessungen sein. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Versuchsergebnissen. Wir können daher die Oberflächeneffekte beiseite lassen und uns auf die Betrachtung des Falles beschränken, bei dem die Verlagerung irgendeines Kristallatoms von einem Gitterplatz auf einen anderen durch Entfernen des Atoms von seinem ersten Gitterplatz, durch eine Reihe von Verschiebungen über Zwischengitterplätze und schließlich durch eine Rekombination mit irgendeiner Gitterleerstelle vonstatten geht.

Die mittlere Aufenthaltsdauer θ eines Atoms auf diesem oder jenem Gitterplatz ist gleich dem Kehrwert der Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation in der Zeiteinheit, wie sie durch die Formel (32) definiert ist. Die Zeit für die Wanderung über Zwischengitterplätze bis zur Rekombination mit einer Gitterleerstelle wird durch die Formel (29) bestimmt. Somit ist die gesamte Zeit, die für den Übergang des Atoms von einem auf einen anderen Gitterplatz notwendig ist, gemäß dem betrachteten Mechanismus gleich

$$t = \frac{1}{w s n e^{-\frac{U}{kT}}} + \frac{1}{w'' s n'},$$

und da

$$n' = n e^{-\frac{U'}{kT}}, \qquad U = U' + U''$$

ist, folgt

$$t = \frac{e^{\frac{U'+U''}{kT}}}{s w n} + \frac{e^{\frac{U'}{kT}}}{s w'' n}.$$

Da die Geschwindigkeiten w und w'' von derselben Größenordnung sind, ist der erste Summand bei weitem größer als der zweite (etwa um das $e^{\frac{U''}{kT}}$-fache). Das bedeutet, daß sich die Wanderung des Atoms vom Ausgangs- bis zum Endgitterplatz über Zwischengitterplätze als ein kurzzeitiger Vorgang im Vergleich zur Aufenthaltsdauer θ auf dem Ausgangsgitterplatz erweist[1]).

Das Verhältnis der Zeit für die Wanderung über die Zwischengitterplätze $\frac{1}{s w'' n'}$ zur mittleren Aufenthaltsdauer τ'' auf jedem von diesen ist gleich der Anzahl elementarer Verschiebungen, aus denen sich diese Wanderung zusammensetzt. Wir beachten, daß $w'' = \delta''/\tau''$ gilt, und erhalten daher für diese Anzahl den Wert

$$\frac{1}{s\,\delta''\, n'}$$

oder, da $s\,\delta'' \approx \frac{1}{n}$ ist, folgt $\frac{n}{n'}$ für die Anzahl der elementaren Verschiebungen.

Da alle diese Verschiebungen richtungsmäßig völlig unabhängig voneinander sind, wird der Mittelwert des Quadrats der resultierenden Verschiebung r gleich der Summe ihrer Quadrate, d. h., es ist

$$\overline{r^2} = \delta^2 \frac{n}{n'} .$$

Dividieren wir dies durch $6\,\theta$, so erhalten wir den Ausdruck für den Selbstdiffusionskoeffizienten, der dem behandelten Dissoziationsmechanismus entspricht. Somit folgt:

$$D = \frac{\delta^2 n}{6\,\theta\, n'} . \tag{38}$$

Benutzt man den Näherungsausdruck (32b) für θ, so geht die Formel (38) in

$$D = \frac{\delta^2}{6\,\tau_0''}\, e^{-\frac{U'' + \Delta U''}{kT}} \tag{38a}$$

über.

Den Ausdruck (32b) erhielten wir unter der Voraussetzung, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit verlagerter Atome wesentlich größer als die der Gitterleerstellen ist. Bewegen sich umgekehrt die Gitterleerstellen rascher, so kann man in (32) w' mit w gleichsetzen, was dann

$$\theta = \tau_0'\, e^{\frac{U + \Delta U'}{kT}}$$

und folglich

$$D = \frac{\delta^2}{6\,\tau_0'}\, e^{-\frac{U'' + \Delta U'}{kT}} \tag{38b}$$

ergibt.

---

[1]) Eine analoge Beziehung haben wir schon früher zwischen der Zeit für den Übergang eines verlagerten Atoms von einem Platz auf den benachbarten im Vergleich zu der Aufenthaltsdauer auf diesem gefunden (dabei spielte die Aktivierungsenergie $\Delta U''$ die Rolle von U'').

Es ist interessant, daß die Ausdrücke (38a) und (38b) nicht die Energie der Gitterleerstellenbildung U' enthalten, d. h. also nicht von der Anzahl oder der Konzentration der Gitterleerstellen abhängen. Dies erklärt sich dadurch, daß bei Verringerung der Anzahl der Gitterleerstellen sich einerseits die Zeit für den Übergang der Atome von einem Gitterplatz auf einen anderen (über Zwischengitterplätze) vergrößert; andererseits sich aber auch das Quadrat der entsprechenden Verschiebung r im selben Verhältnis vergrößert (natürlich unter der Annahme, daß letztere klein im Vergleich zu den linearen Abmessungen des Körpers bleibt, wodurch die Fälle sehr kleiner Gitterleerstellenkonzentrationen, d. h. sehr großer Gitterleerstellenbildungsenergien U', aus den Betrachtungen ausgeschlossen werden).

Die Ausdrücke (38a) und (38b) für den Selbstdiffusionskoeffizienten sind dem Ausdruck (37), der dem Gitterleerstellenmechanismus entspricht, vollkommen analog, wobei sie sich von ihm nur dadurch unterscheiden, daß die Energie für die Gitterleerstellenbildung U' durch die Energie U'' für eine Verlagerung ersetzt ist [und bei der Relation (38a) dadurch, daß die Aktivierungsenergie $\Delta U'$ durch $\Delta U''$ ersetzt ist].

III. Der Platzwechselmechanismus

Nach den Vorstellungen von HEVESY erfolgt die Verschiebung der Atome im Kristall durch gleichzeitigen Platzwechsel zweier benachbarter Atome, die dabei miteinander ihre Plätze tauschen. Hierbei entstehen keinerlei länger anhaltende Störungen der Ordnung des Kristalls. Man kann natürlich sagen, daß der Platzwechsel zweier benachbarter Atome über einen Zwischenzustand führt, in dem sich beide Atome so verhalten, als wären sie im dissoziierten Zustand, wobei zwei Gitterleerstellen gleichzeitig entstehen, die sofort wieder besetzt werden. Hier ist es jedoch nicht zweckmäßig, von Gitterleerstellen und von verlagerten Atomen zu sprechen.

Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Platzwechsel (bezogen auf die Zeiteinheit) wird durch eine Formel derselben Form ausgedrückt, also

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{39}$$

wobei ν_0 die Schwingungsfrequenz der Atome in der Normallage und W die Zunahme der potentiellen Energie beim Übergang aus der Normallage in eine Zwischenlage ist, die gleichsam die „Wasserscheide“ zwischen der Ausgangs- und der Endkonfiguration der beiden Atome bildet. Man kann also die Energie W als die Aktivierungsenergie für den betrachteten Platzwechselprozeß bezeichnen. Da bei jedem Prozeß dieser Art beide Atome um δ verschoben werden, erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten, der dem Platzwechselmechanismus entspricht, den Ausdruck

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{39a}$$

der dieselbe Form zeigt wie im Fall der beiden vorher behandelten Mechanismen. Es ist zu bemerken, daß die Vorstellung von HEVESY über den

Platzwechsel im Prinzip auf den Fall der gleichzeitigen Umordnung geschlossener Ketten aus drei oder mehr Atomen (durch eine Art zyklischer Vertauschung der Atome untereinander) verallgemeinert werden kann. Jedoch sind solche Vertauschungen, an denen eine größere Anzahl von Atomen beteiligt ist, weniger wahrscheinlich, da sie eine noch größere Aktivierungsenergie erfordern als der einfache Platzwechsel eines Paares.

Der Vergleich der dargelegten Theorie mit den Versuchsergebnissen gestattet nicht, zu entscheiden, welcher der drei behandelten Mechanismen der Selbstdiffusion der Atome im Kristall sich, wenn auch nicht als richtig (denn im Prinzip sind alle drei Mechanismen möglich), so doch wenigstens als dominierend erweist. Die theoretischen Formeln für D haben alle die gleiche Form, die auch mit der im Versuch gefundenen übereinstimmt. Überdies führen sie alle auf praktisch den gleichen Ausdruck (37a) für den Koeffizienten A in der empirischen Formel (35). Nimmt man $\delta \approx 10^{-8}$ cm und $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s an, so erhält man hiernach $A = 10^{-4}$ cm²/s. Dieser Wert ist, wie der Vergleich mit der Tabelle 1 zeigt, ungefähr um das 10^4fache kleiner als der experimentelle Wert.

Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist wahrscheinlich durch eine bei Steigerung der Temperatur auftretende Verringerung sowohl der Dissoziationsenergie U (U', U'') als auch der Aktivierungsenergie ΔU infolge der Wärmeausdehnung des Kristalls zu erklären. Der Einfluß der letzteren auf die Dissoziationsenergie des Kristallgitters (und insbesondere auf die Energie U' für die Bildung von Gitterleerstellen) wurde schon in § 3 betrachtet. In Analogie zu Formel (19c) können wir setzen:

$$W = W_0 - v_0 \beta \alpha T + \frac{v_0 \beta}{K} p. \tag{40}$$

Wir bemerken, daß man ein analoges Ergebnis auch durch ganz andere Überlegungen erhalten kann, die darauf hinauslaufen, daß man die Größe W, die hier als zusätzliche potentielle Energie der Zwischenlage des betrachteten Atoms behandelt wird, ersetzt durch eine entsprechende Vergrößerung des thermodynamischen Potentials $\Delta\Phi$ des Komplexes, der aus diesem Atom und den umgebenen Atomen (die auf diese oder jene Weise an seiner Verschiebung beteiligt sind) gebildet wird. Hierbei entspricht W_0 dem Zuwachs der potentiellen Energie ΔW; $v_0\beta\alpha$ ist der Zuwachs der Entropie ΔS, und $v_0\beta/K$ ist die Volumenzunahme ΔV des gesamten Körpers im Zwischenzustand (auf dem Maximum der niedrigsten Potentialschwelle, welche die Ausgangsgleichgewichtslagen trennt). Man darf jedoch nicht vermuten, daß diese beiden Standpunkte formal einander äquivalent sind. Tatsächlich schließt der zweite von ihnen den ersten durchaus nicht aus. Ersetzen wir nämlich W durch $\Delta\Phi$ und setzen wir

$$\Delta\Phi = \Delta W - T\Delta S + p\Delta V,$$

so haben wir die Größe ΔW als eine Funktion der Temperatur und des Druckes von der Form der Gleichung (40) zu betrachten. Somit erhalten wir,

wenn wir die Frage nach der Abhängigkeit der Größen ΔS und ΔV von T und p offenlassen, folgenden Ausdruck für $\Delta\Phi(p, T)$:

$$\Delta\Phi = W_0 - T(v_0\beta\alpha + \Delta S) + p\left(\frac{v_0\beta}{K} + \Delta V\right).$$

Ein Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten wird durch die Unmöglichkeit, die Größen ΔS und ΔV zu berechnen, erschwert. Eine Abschätzung der Größen $v_0\beta\alpha$ und $v_0\beta/K$ zeigt jedoch, daß sie, wenigstens für einfache Körper, größenordnungsmäßig bereits zur Erklärung der experimentellen Daten ausreichen, d. h., daß die Größen ΔS und ΔV von zweitrangiger Bedeutung sind. Daher kann für solche Körper $\Delta\Phi$ praktisch mit W gleichgesetzt werden.

Wenn man sich auf gewöhnliche (niedrige) Drucke beschränkt[1]), kann man das letzte Glied in Formel (40) vernachlässigen. Setzen wir (40) in (39a) ein, so erhalten wir

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0}\, e^{\gamma}\, e^{-\frac{W_0}{kT}}, \tag{40a}$$

wobei

$$\gamma = \frac{v_0\alpha}{k}\,\beta \tag{40b}$$

ist.

Somit muß der Koeffizient A in der Formel (35) von HEVESY im Verhältnis $e^{\gamma}:1$ größer als der theoretische Wert $\frac{\delta^2}{6\tau_0}$ sein. Setzt man $e^{\gamma} \approx 10^3$ an, so erhält man $\gamma \approx 7$. Das bedeutet, daß die in der Regel als „Auflockerungsenergie" des Gitters bezeichnete Energie W sich bei 1° Temperaturerhöhung um 14 Kalorien verringert[2]). Diese Verringerung ist unbedeutend, wenn man berücksichtigt, daß die Energie W von der Größenordnung einiger zehntausend Kalorien ist. Für eine Abnahme von W auf Null wäre nach der Formel (40) eine Erhöhung der Temperatur um einige tausend Grad erforderlich.

Während die Parameter δ und τ_0 für verschiedene Metalle ungefähr übereinstimmende Werte haben, kann sich der Parameter γ, oder richtiger e^{γ}, beim Übergang von einem Metall zu einem anderen um ein Vielfaches ändern. Hierdurch erklären sich offensichtlich die sehr beträchtlichen Schwankungen des Koeffizienten A für verschiedene Stoffe (Tabelle 1).

Zur Abschätzung des Koeffizienten γ kann man folgende Überschlagsrechnung durchführen.

Die Energie W ist nicht direkt als eine Funktion der Temperatur, sondern als eine Funktion des zwischenatomaren Abstandes δ zu betrachten. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit können wir dann setzen:

$$\frac{dW}{dT} = \frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{d\delta}{dT} = \delta\,\frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{1}{\delta}\,\frac{d\delta}{dT} = \delta\,\frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{\alpha}{3},$$

---

[1]) Bis jetzt wurde der Diffusionskoeffizient noch nicht bei hohen Drucken gemessen.

[2]) Für diese Überschlagsrechnungen wird $k \approx 2$ cal/grad · mol gesetzt. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

wobei $\frac{1}{3}\alpha = \frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dT}$ der lineare Ausdehnungskoeffizient des betrachteten Körpers ist, d. h., es wird

$$\gamma k = -\frac{1}{3}\alpha \cdot \delta \frac{dW}{d\delta}.$$

Der genaue Wert von $dW/d\delta$ ist unbekannt. Berücksichtigt man jedoch den außerordentlich starken Abfall der zwischenatomaren Kräfte mit dem Abstand, so kann man annehmen, daß W bei einer Verdopplung von δ praktisch gleich Null wird. Das bedeutet, daß das Produkt $\delta \cdot dW/d\delta$ von derselben Größenordnung wie die Energie W (mit umgekehrtem Vorzeichen) beim normalen Wert von δ ist. So folgt angenähert

$$k\gamma \approx \alpha W.$$

Setzt man hier $\alpha = 10^{-5}$ und $W \approx 10^4$ bis 10^5 an, so erhalten wir für $k\gamma$ einen Wert in der Größenordnung einer Kalorie pro Grad, d. h. einen Wert, der dem beobachteten Wert hinreichend nahe kommt.

Es sei erwähnt, daß sich die latente Verdampfungswärme analog verhält und auch mit zunehmender Temperatur abfällt. Hier ist jedoch der Unterschied der spezifischen Wärme des Kristalls und des Dampfes nicht die alleinige Ursache der Abnahme.

Es wäre interessant, die in üblicher Weise, d. h. bei konstantem Druck, gemessene Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur mit der Abhängigkeit von T bei konstantem Volumen zu vergleichen. Es ist zu erwarten, daß im letzteren Fall der Koeffizient A kleiner ist als im ersten Fall und sich dem theoretischen Wert in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} cm²/s nähert.

Für die „Auflockerungsenergie" W (oder W_0) gibt es bis jetzt keine einigermaßen zuverlässigen theoretischen Berechnungen, die auf den oben betrachteten Diffusionsmechanismen basieren[1]). Es ist interessant, zu bemerken, daß der Gitterleerstellen- und der Dissoziationsmechanismus auf Werte von W in der gleichen Größenordnung führen, die etwa der latenten Verdampfungswärme gleichkommen. Letzteres wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt. Für den Platzwechselmechanismus versucht CICHOCKI[2]) die Energie W zu berechnen. Er geht dabei von der (durch nichts motivierten) Annahme aus, daß man sie gleichsetzen kann der Energie der elastischen Deformation, die einer Verdopplung des Volumens entspricht, da im ungünstigsten Zwischenstadium des Platzwechsels von den sich verschiebenden Atomen das doppelte Volumen eingenommen wird. Indem er diese Energie als die Energie einer allseitigen Kompression der Umgebung (d. h. der umgebenden Atome) behandelte, erhielt CICHOCKI für sie einen Wert in der richtigen Größenordnung. Diese Übereinstimmung kann jedoch kaum zur Bestätigung der Richtigkeit der dieser Rechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen dienen. Erstens erweist sich die Voraussetzung einer Verdopplung des von den beiden Atomen im Kulminationspunkt des Platzwechsels

---

[1]) Siehe im übrigen H. B. HUTTINGTON a. F. SEITZ, Phys. Rev. (2), **61**, 315, 1942.
[2]) CICHOCKI, J. Phys. Rad. (7), **9**, 129, 1938.

eingenommenen Volumens als vollkommen unbegründet und ist durch nichts gerechtfertigt. Zweitens ist es falsch, anzunehmen, daß diese Energie nicht den geringsten Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen habe und nur von der elastischen Verschiebung der übrigen abhänge. Drittens schließlich entspricht diese Deformation nicht einer Kompression, wie CICHOCKI annimmt, sondern einem Schub, wie dies von uns in § 2 bei der Abschätzung der Energie für das Eindringen eines Atoms auf einen Zwischengitterplatz gezeigt wurde.

Im Prinzip könnte die Frage der Wahrscheinlichkeit eines Platzwechselvorganges zweier Atome durch die Methode des „Zwischenkomplexes" entschieden werden, die von POLANYI, EYRING und anderen bei der Behandlung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ausgearbeitet wurde.

Da jedoch diese Methode im gegebenen Fall nichts prinzipiell Neues gibt und nicht gestattet, präzise Angaben über die zahlenmäßigen Werte der in den Ausdrücken (39) und (39a) auftretenden Parameter zu machen, wollen wir uns nicht mit einer eingehenderen Behandlung abgeben.

Die oben entwickelten Vorstellungen über die Selbstdiffusion in Kristallen können mit geringen Änderungen und Ergänzungen auf den Mechanismus der Diffusion von Fremdatomen übertragen werden, d. h. von Atomen fremder Beimischungen, die sich im betrachteten Kristall befinden und in ihm eine sogenannte „feste Lösung" bilden.

Wenn eine feste Lösung durch das Eindringen der Fremdatome auf Zwischengitterplätze des Hauptkristallgitters gebildet wird (z. B. die Lösung von Kohlenstoff in Eisen), so entspricht die Diffusion dieser Atome offensichtlich nur einem der oben betrachteten Selbstdiffusionsmechanismen, nämlich der Wanderung durch die Zwischengitterplätze. Hierbei wird die „Auflockerungsenergie" W in der empirischen Formel

$$D = A e^{-\frac{W}{kT}},$$

die die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur ausdrückt, zur Aktivierungsenergie ΔU, d. h. zum Maximalwert der Potentialschwelle, die zwei Gleichgewichtslagen des Fremdatoms auf benachbarten Zwischengitterplätzen voneinander trennt. Es ist selbstverständlich, daß unter diesen Bedingungen die „Auflockerungsenergie", welche die Diffusion der Fremdatome charakterisiert, wesentlich kleiner als die Auflockerungsenergie für die Selbstdiffusion (oder für die Diffusion radioaktiver Isotope) sein muß, die sich ja aus der Aktivierungsenergie ΔU und der Dissoziationsenergie U (genauer: der Hälfte von diesen) zusammensetzt. Da aber der vor dem Exponentialausdruck stehende Faktor A in allen Fällen von gleicher oder nicht sehr verschiedener Größenordnung ist $\left[\frac{\delta^2}{6\tau_0} \text{ oder } \frac{\delta^2}{6\tau_0} \cdot e^{\gamma}, \text{ siehe Formel (40a)}\right]$, muß der Diffusionskoeffizient für die Beimischung im vorliegenden Falle bei weitem größer sein als der Selbstdiffusionskoeffizient des Grundmaterials.

Diese Schlußfolgerung wird durch Versuchsergebnisse bestätigt. Diese zeigen, daß im Falle der Selbstdiffusion die Energie W wesentlich (bisweilen um das Zwei- bis Dreifache) größer ist als im Falle der Diffusion von Fremdatomen. Dies läuft in Verbindung mit dem verhältnismäßig konstanten Faktor A auf gewaltige Unterschiede in der Größenordnung des Selbstdiffusionskoeffizienten und des Diffusionskoeffizienten für Beimischungen, besonders bei tiefen Temperaturen, hinaus.

Es ist jedoch interessant, daß dieser Unterschied bis zu einem gewissen Grade auch dann erhalten bleibt, wenn die Atome der Beimischung nicht auf die Zwischengitterplätze des Kristallgitters eindringen, sondern die Atome des Grundmaterials in den Gitterpunkten ersetzen, d. h. bei festen Lösungen, die durch Substitution und nicht durch Eindringen gebildet werden. Hierbei ist gewöhnlich die Auflockerungsenergie W um so größer, je größer die Ähnlichkeit zwischen den Atomen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes in bezug auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften (z. B. die Wertigkeit und die Abmessungen) ist. In Tabelle 2 sind Ergebnisse von Versuchen über die Diffusion verschiedener Stoffe in Kupfer zusammengefaßt[1]).

Tabelle 2

Gelöster Stoff	W [cal/mol]	A [$cm^2\,d^{-1}$]	Atomradius [$cm \cdot 10^{-8}$]
Pb	28000	$5{,}8 \cdot 10^5$	1,75
Sn	23700	$2{,}4 \cdot 10^4$	1,40
Ti	20500	$2{,}7 \cdot 10^3$	1,72
Cd	18000	$7{,}2 \cdot 10^2$	1,50
Ag	15220	$6{,}5 \cdot 10^3$	1,46
Au	14070	$8{,}9 \cdot 10^4$	1,45

Bei der Erklärung dieses Umstandes muß vor allem berücksichtigt werden, daß in diesem Falle die Diffusion der Atome der Beimischung nach denselben drei Mechanismen ablaufen kann wie die Selbstdiffusion, d. h. durch eine Wanderung über Zwischengitterplätze (was zeitlich nur eine Episode beim Übergang von einem Gitterplatz auf einen anderen darstellt), durch den Übergang in eine Gitterleerstelle des Grundgitters, die sich bei ihrer Bewegung gerade in der Nähe befindet, und schließlich durch unmittelbaren Platzwechsel eines Fremdatoms mit benachbarten Atomen des Grundmaterials.

Die ersten beiden Mechanismen hängen mit den Prozessen der Verlagerung eines Beimischungsatoms (d. h. dessen Übergang von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz) oder der Bildung von Gitterleerstellen (im Gitter des Lösungsmittels) wie im Fall der Selbstdiffusion zusammen. So wird die Auflockerungsenergie W nicht nur von der Aktivierungsenergie ΔU dargestellt, wie im Falle von Lösungen, die durch Eindringen gebildet werden,

[1]) Steigman, Shockley a. Nix, Phys. Rev. (2), **56**, **13**, **1939**.

sondern sie enthält noch einen Summanden: die Energie für die Verlagerung oder zur Bildung von Gitterleerstellen. Unter diesen Bedingungen erweist sich der im Vergleich zur Selbstdiffusion kleine Wert von W bei der Diffusion von Beimischungen, die in das Gitter des Lösungsmittels durch Substitution eintreten, auf den ersten Blick als unerklärlich. Aber auch der dritte Mechanismus, der des direkten Platzwechsels, gibt nichts Neues gegenüber der Selbstdiffusion.

So ist eine Auswahl zwischen den drei vorliegenden Diffusionsmechanismen auch auf Grund der relativ kleinen Auflockerungsenergie für die Diffusion von Fremdatomen nicht möglich.

Wir wollen nicht versuchen, dieses Problem durch lange theoretische Erwägungen zu lösen, zumal in den verschiedenen Fällen auch verschiedene Mechanismen dominieren können[1]). Wir bemerken nur, daß die schon früher erwähnte Verringerung der Energie W bei einer Vergrößerung der Unterschiede zwischen den Atomen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes dadurch erklärt werden kann, daß dann das Ersetzen eines Atoms der ersten durch ein Atom der zweiten Art auf einem der Gitterplätze des Kristallgitters von einer Verzerrung des Gitters in der Nähe jenes Gitterplatzes begleitet sein muß. Diese Verzerrung ist um so stärker, je größer der Unterschied zwischen den Atomen beider Arten ist. Sie muß zu einer Verringerung der Verschiebungs- und Aktivierungsenergie beim Übergang von einem auf einen anderen Zwischengitterplatz und auch beim direkten Platzwechsel eines Atoms der Beimischung mit einem Atom des Lösungsmittels führen. Jedoch besitzt diese Verzerrung für die zur Bildung von Gitterleerstellen erforderliche Energie (wenn die Gitterleerstellen im Gitter des Lösungsmittels, was in der Regel der Fall ist, weit entfernt von Atomen der Beimischung entstehen) und für die Aktivierungsenergie für den Übergang eines Atoms der Beimischung auf eine in der Nachbarschaft auftretende Gitterleerstelle keine wesentliche Bedeutung. JOHNSON[2]) nimmt an, daß die Verzerrung des Gitters, die durch ein Fremdatom hervorgerufen wird, die Energie für Bildung einer Gitterleerstelle an einem der benachbarten Gitterplätze im Vergleich zur Energie für ihre Bildung im unverzerrten Gitter verringert. Unter diesen Bedingungen besitzt ein erheblicher Teil der Atome der Beimischung in seiner unmittelbaren Umgebung eine sich relativ schnell verschiebende Gitterleerstelle, die zusammen mit ihm eine Art von Molekül bildet. Der Übergang des Fremdatoms in diese Gitterleerstelle beseitigt sie nicht, sondern verschiebt die Gitterleerstelle an den Ausgangsplatz des Fremdatoms. Bei der nächsten Verschiebung des Beimischungsatoms befindet sich die Gitterleerstelle schon auf einem anderen Gitterplatz der Umgebung. Somit erfolgen die aufeinanderfolgenden Verschiebungen eines Atoms der Beimischung in eine bereits vorhandene Leerstelle in beliebigen, voneinander abhängigen Richtungen.

---

[1]) Siehe z. B. W. S. GORSKY, Phys. Z. Sowj. **6**, 69, 1934. In dieser Arbeit kommt GORSKY zu dem Schluß, daß der erste Mechanismus im Falle der Diffusion in Salzkristallen von besonderer Bedeutung ist.

[2]) R. P. JOHNSON, Phys. Rev. (2), **56**, 814, 1939.

Wenn jedes Atom der Beimischung mit einer derartigen Gitterleerstelle verbunden wäre, entspräche die Auflockerungsenergie W der Aktivierungsenergie für die Verschiebung in eine solche Gitterleerstelle, ähnlich wie es in durch Eindringen gebildeten festen Lösungen der Fall ist. In Wirklichkeit ist zur Bildung einer solchen das Fremdatom ,,begleitenden" Leerstelle eine gewisse Zusatzenergie U erforderlich, die jedoch kleiner als die zur Bildung einer Gitterleerstelle im unverzerrten Gitter nötige Energie ist. Im Endergebnis ist die Auflockerungsenergie $W = U + \Delta U$ im vorliegenden Falle insgesamt kleiner als die für das reine Lösungsmittel. Dies gilt auch für den Gitterleerstellenmechanismus der Diffusion und Selbstdiffusion.

Der Vergleich der Koeffizienten für Diffusion und Selbstdiffusion zeigt also, daß im Falle fester Lösungen die Vermischung der gelösten Atome bei weitem schneller vor sich geht als die der Atome des Lösungsmittels.

§ 6. Die Störungen der Ordnung in binären Ionenkristallen

Wir betrachteten bis jetzt die einfachsten ,,unären" Kristalle, die von Atomen ein und derselben Art gebildet werden. Hierher gehören praktisch nur die Kristalle metallischer Stoffe und der Edelgase. Wesentlich neue Momente tauchen bei der Betrachtung binärer Kristalle auf, die von Atomen zweier verschiedener Sorten gebildet werden; besonders dann, wenn sich diese Atome im ionisierten Zustand befinden, d. h. in Form von positiven oder negativen Ionen vorliegen. Als einfachstes Beispiel für diese ionisierten oder heteropolaren Kristalle können die Kristalle des Steinsalzes und ähnliche binäre Kristalle des Typs $A^+ B^-$ dienen.

In diesem Fall müssen wir mit der Möglichkeit der Existenz von vier verschiedenen Typen von Störungen (oder ,,Störstellen") in dem regelmäßigen Aufbau des Kristallgitters rechnen: mit verlagerten positiven und negativen Ionen und den ihnen entsprechenden Gitterleerstellen. In meiner ersten Arbeit über diese Frage, die unter anderem eine quantitative Ausarbeitung der Idee von A. F. Joffe über die Dissoziation des Kristallgitters enthielt, ging ich von der Vorstellung des paarweisen Entstehens und des paarweisen Verschwindens von verlagerten Ionen und Leerstellen aus. Ich nahm daher an, daß die Anzahl der Leerstellen beider Arten N'_A, N'_B gleich der Anzahl der verlagerten Atome N''_A, N''_B der entsprechenden Art sei. Da eine positive Gitterleerstelle, d. h. das Fehlen eines Ions A^+ mit einer Ladung $+e$, einer negativen Ladung $-e$ äquivalent ist, die sich an dem entsprechenden Gitterpunkt befindet, und da eine negative Gitterleerstelle einer Ladung $+e$ äquivalent ist, gewährleisten die Bedingungen $N'_A = N''_A$ und $N'_B = N''_B$ die Neutralität des gesamten Kristalls, sind aber für diese Neutralität, die im allgemeinen durch die eine Bedingung

$$N'_A + N''_B = N'_B + N''_A \tag{41}$$

gewährleistet werden kann, nicht notwendig.

Damit nicht nur für den Kristall als Gesamtheit Neutralität herrscht, sondern auch für jedes kleine Volumenelement im einzelnen, muß sich eine

analoge Gleichung auch auf die Konzentration der „Störstellen" ($n'_A = N'_A/V$ usw.) beziehen. Ist diese Gleichung nicht erfüllt, so ist die in der Volumeneinheit konzentrierte elektrische Ladung gleich

$$\varrho = e(n'_B + n''_A - n'_A - n''_B). \tag{41a}$$

Nimmt man nach SCHOTTKY[1]) an, daß die Zahlen N'_A, N''_A, N'_B, N''_B durch die Neutralitätsbedingung (41) miteinander verknüpft sind, so ist eine Bestimmung jeder einzelnen von ihnen nach der Methode, die wir im § 3 für einen einatomigen Kristall betrachtet haben, nicht möglich. Wir würden Werte für diese Zahlen erhalten, die mit der Neutralitätsbedingung unvereinbar wären.

Um letztere zu berücksichtigen, ist es notwendig, von einer Betrachtung der freien Energie (oder des thermodynamischen Potentials) für die Störstellen aller vier Typen auszugehen:

$$F = F'_A + F'_B + F''_A + F''_B, \tag{42}$$

wobei $F'_A = N'_A U'_A - kT\,[\lg N_A! - \lg N'_A! - \lg (N_A - N'_A)!]$

usw. gilt.

Die Bedingung für ein Minimum von F ergibt bei der Zusatzbedingung (41) und bei $N_A = N_B = N$:

$$\begin{aligned} N'_A &= N e^{+\mu - \frac{U'_A}{kT}}, & N''_A &= N e^{-\mu - \frac{U''_A}{kT}}, \\ N'_B &= N e^{-\mu - \frac{U'_B}{kT}}, & N''_B &= N e^{+\mu - \frac{U''_B}{kT}}, \end{aligned} \tag{43}$$

wobei μ der LAGRANGE-Faktor ist, der durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (41) zu

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \frac{e^{-\frac{U''_A}{kT}} + e^{-\frac{U'_B}{kT}}}{e^{-\frac{U'_A}{kT}} + e^{-\frac{U''_B}{kT}}} \tag{43a}$$

bestimmt wird.

Die Elimination desselben aus (43) führt zu den Beziehungen

$$\begin{aligned} N'_A N''_A &= N^2 e^{-\frac{U'_A + U''_A}{kT}}, \\ N'_B N''_B &= N^2 e^{-\frac{U'_B + U''_B}{kT}}, \end{aligned} \tag{44}$$

die von SCHOTTKY auf kompliziertere Art abgeleitet wurden[2]).

Die Summen $U'_A + U''_A = U_A$ und $U'_B + U''_B = U_B$ stellen die Dissoziationsenergien der positiven und negativen Ionen dar, d. h. die

---

[1]) W. SCHOTTKY, Z. phys. Chem. (B) **29**, 335, 1935.

[2]) J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR **4**, 567, 1936.

Energien, die für die gemeinsame Bildung eines verlagerten Ions A^+ oder B^- und der entsprechenden Gitterleerstelle im Innern des Kristalls notwendig sind. Wenn die Bildung von verlagerten Ionen und von Gitterleerstellen nur durch eine solche Dissoziation vonstatten geht, hat die Aufteilung von U_A und U_B in Summanden keinen Sinn mehr (ebenso beispielsweise wie bei der elektrolytischen Dissoziation der Moleküle in einer Lösung); da hierbei die Gleichungen $N'_A = N''_A$ und $N'_B = N''_B$ gelten, kann man zur Bestimmung

$$U'_A = U''_A = \frac{1}{2} U_A, \qquad U'_B = U''_B = \frac{1}{2} U_B$$

setzen.

Eine unabhängige Bestimmung der Energien U'_A und U''_A (oder U'_B und U''_B) ist prinzipiell und experimentell nur dann möglich, wenn Gitterleerstellen und verlagerte Ionen unabhängig voneinander auf der Kristalloberfläche entstehen können.

Wenn man unter N'_A, N''_A usw. die Anzahl der Gitterleerstellen oder der verlagerten Atome, die im Kristallvolumen verteilt sind, versteht, so muß man bei Vernachlässigung der elektrischen Ladungen, die bei ihrer Absorption durch den Kristall auf dessen Oberfläche verbleiben, die Neutralitätsbedingung (41) als durch nichts begründet und, strenggenommen, als unerfüllbar ansehen. Sie kann dann nur durch eine Betrachtung der elektrischen Energie, die mit dieser Störung verknüpft ist, begründet werden, wenn diese Energie sich schon bei einer unbedeutenden Abweichung von der Neutralitätsbedingung als sehr groß erweist.

Zur Lösung dieser Frage gehen wir davon aus, daß bei der Absorption einer positiven Gitterleerstelle oder eines verlagerten Ions A^+ durch den Kristall auf der Oberfläche eine elektrische Ladung $-e$ oder $+e$ verbleibt. So tritt beim Vorhandensein von N'_A, N''_A, N'_B, N''_B Störstellen der verschiedenen Arten im Innern des Kristalls mit einer Gesamtladung

$$Q = e(N''_A + N'_B - N'_A - N''_B)$$

auf dessen Oberfläche eine Kompensationsladung $-Q$ auf.

Die Existenz dieser beiden Ladungen — Volumen- und Oberflächenladung — ist mit dem Auftreten elektrischer Kräfte im Kristallinnern verbunden, die die Neutralitätsbedingung herzustellen streben (aber sie nicht völlig herstellen). Wenn man das Potential des ihnen entsprechenden Feldes mit $\varphi(x, y, z)$ bezeichnet, muß man, um die Energie für das Auftreten einer Störstelle an einem (inneren) Punkt des Kristalls zu erhalten, von U'_A und U''_B das Produkt $e\varphi$ abziehen und es zu U''_A und U'_B hinzufügen.

Unter diesen Bedingungen drücken sich die Volumenkonzentrationen dieser Störstellen durch die Formeln

$$n'_A = n e^{-\frac{U'_A - e\varphi}{kT}}, \qquad n''_A = n e^{-\frac{U''_A + e\varphi}{kT}},$$
$$n'_B = n e^{-\frac{U'_B + e\varphi}{kT}}, \qquad n''_B = n e^{-\frac{U''_B - e\varphi}{kT}} \tag{45}$$

aus. Zur Bestimmung des Potentials φ können wir hierbei die POISSON-Gleichung

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \varrho \tag{45a}$$

in Verbindung mit dem Ausdruck (41a) für ϱ und den Formeln (45) benutzen (ε ist die Dielektrizitätskonstante des Kristalls).

Wir sehen, daß diese Formeln mit den Gleichungen (43) übereinstimmen, wenn man den Parameter μ mit $\frac{e\varphi}{kT}$ gleichsetzt (und die Zahlen N durch die entsprechenden Konzentrationen n ersetzt).

Wir nehmen nach SCHOTTKY an, daß die Zwischengitterplätze zu eng sind, um ein Eindringen positiver oder negativer Ionen zuzulassen (d. h., wir werden die Energien U''_A und U''_B unendlich groß annehmen). In diesem Falle müssen die Störungen der Kristallordnung im Vorhandensein von Gitterleerstellen beider Sorten bestehen. Jedoch wollen wir im Gegensatz zu SCHOTTKY nicht annehmen, daß die Konzentrationen der Gitterleerstellen beider Arten im ganzen Kristall gleich sind, sondern benutzen zu deren Bestimmung die Gleichungen (45), (45a) und (41a), die im vorliegenden Falle zur folgenden Gleichung führen:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi e n}{\varepsilon}\left(e^{-\frac{U'_B + e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{U'_A - e\varphi}{kT}}\right)$$

oder

$$\nabla^2 \psi = \frac{4\pi e^2 n}{\varepsilon kT} e^{-\frac{U'_A + U'_B}{2kT}} \left(e^{+\psi} - e^{-\psi}\right),$$

d. h.

$$\nabla^2 \psi = \varkappa^2 \operatorname{Sin} \psi, \tag{46}$$

wobei zur Abkürzung

$$\psi = -\frac{e\varphi}{kT} + \frac{U'_A - U'_B}{2kT} \tag{46a}$$

und

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi e^2 n}{\varepsilon kT} e^{-\frac{U'_A + U'_B}{2kT}} \tag{46b}$$

gesetzt wurde.

Die Gleichung (46) stimmt mit der Gleichung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, die zur Bestimmung der Potentialverteilung in einem binären Elektrolyten dient, genau überein, wobei in unserem Falle die Kristalloberfläche die Rolle der Elektrode spielt. Die Zahl

$$n e^{-\frac{U'_A + U'_B}{2kT}}$$

stellt die Konzentration von Gitterleerstellen beider Vorzeichen für hinreichend große Entfernungen von der Oberfläche dar. Der Kehrwert des Parameters $\varkappa$ ist ein Maß für die Dicke der Oberflächenschicht, in der diese Konzentrationen voneinander verschieden sind. Wir sehen somit, daß die Neutralitätsbedingung $n'_A = n'_B$ nur in solchen Entfernungen von der

Oberfläche erfüllt werden kann, die groß im Vergleich zu $1/\varkappa$ sind (bei kleinen Konzentrationen n'_A und n'_B kann die Dicke $1/\varkappa$ von derselben Größenordnung wie die Linearabmessungen des Kristalls sein; in diesem Falle wird die Neutralitätsbedingung nirgends erfüllt).

Während man in der DEBYEschen Theorie die Elektrodenladung (pro Flächeneinheit) oder deren Potential gegenüber einem entfernten Punkt des Elektrolyten willkürlich vorgibt, werden in dem von uns betrachteten Falle diese Werte eindeutig durch die Kristalltemperatur aus der Bedingung bestimmt, daß die Größe ψ bei genügend großer Entfernung von der Oberfläche des Kristalls verschwinden muß.

Nimmt man an, daß auf der Kristalloberfläche ($x = 0$) das elektrische Potential φ gleich Null ist, so erhalten wir im Innern des Kristalls für das Potential den Ausdruck

$$\varphi = \frac{1}{2e}(U'_A - U'_B). \tag{47}$$

Diese Größe kann man als einen Potentialsprung in der Oberflächenschicht des Kristalls betrachten. Dieser wird durch die ungleichen Energien verursacht, die zur Erzeugung von positiven und negativen Gitterleerstellen bei ihrer Entstehung auf der Oberfläche des Kristalls nötig sind[1]).

Nimmt man letztere als eben an und richtet man die x-Achse senkrecht zu ihr in das Innere des Kristalls, so kann man die Gleichung (46) in der Form

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \mathfrak{Sin}\,\psi \tag{48}$$

schreiben, wobei $\xi = \varkappa \cdot x$ ist. Durch Integration unter der Bedingung $\psi = \psi_0 = \frac{U'_A - U'_B}{2kT}$ für $\xi = 0$ und $\psi = 0$ für $\xi = \infty$ ergibt sich

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 = \mathfrak{Cof}\,\psi,$$

d. h.

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \sqrt{e^{\psi} + e^{-\psi}}. \tag{48a}$$

Mit dieser Formel bestimmt man die Feldstärke an der Oberfläche

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\varkappa kT}{e}\frac{d\psi}{d\xi} = -\frac{\varkappa kT}{e}\sqrt{e^{\psi_0} + e^{-\psi_0}}$$

und weiter auch die Größe der Raumladung $Q = e(N'_B - N'_A)$ oder die der Kompensationsladung auf der Oberfläche $-Q$, die gleich $\pm \frac{E}{4\pi}$ ist.

---

[1]) Wir bemerken, daß die Formel (47) die Neutralitätsbedingung im Innern des Kristalls ausdrückt und einen Spezialfall der allgemeinen Formel (43a) für $\mu = \frac{e\varphi}{kT}$ darstellt.

Wir stellen fest, daß für $\psi \ll 1$ (diese Bedingung ist im allgemeinen natürlich nicht erfüllt) die Gleichung (48) zu $\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \psi$ führt, wobei das zweite Integral derselben den Ausdruck

$$\psi = \psi_0 e^{-\xi} = \psi_0 e^{-\varkappa x}$$

liefert, ebenso wie in der Näherungsform der DEBYE-HÜCKELschen Theorie.

Die dargelegte Theorie läßt sich leicht auf den Fall erweitern, daß neben den Gitterleerstellen im Kristall auch verlagerte Atome existieren. Hierbei erweist sich, unabhängig davon, ob letztere auf der Kristalloberfläche oder teilweise zusammen mit Gitterleerstellen im Kristallinnern entstanden sind, die an die Oberfläche angrenzende Schicht als geladen. Die Oberfläche selbst trägt eine Ladung der gleichen Größe und entgegengesetzten Vorzeichens. Diese Ladungen fehlen nur dann, wenn die Gitterleerstellen und die verlagerten Atome nicht unabhängig voneinander auf der Kristalloberfläche entstehen können, sondern ausschließlich nur im Innern des Kristalls durch Dissoziationsprozesse gebildet werden, so daß die Energien U'_A und U''_A, einzeln betrachtet, keinen Sinn haben.

Dieser Standpunkt wurde von mir in der bereits oben zitierten Arbeit aus dem Jahre 1926 entwickelt. Der entgegengesetzte Standpunkt, der die Möglichkeit zuläßt, daß es in einem binären Ionenkristall nur Gitterleerstellen beider Vorzeichen gibt, die auf der Kristalloberfläche unabhängig voneinander entstehen und verschwinden können, wurde von SCHOTTKY im Jahre 1935 entwickelt (wobei er die Neutralitätsbedingung ohne Begründung und unexakt einführte).

Die Frage nach der Richtigkeit dieses oder jenes der beiden Standpunkte kann experimentell entschieden werden, und zwar erstens durch Untersuchung der elektrischen Ladung eines Kristalls, die bei Verringerung seiner Abmessungen ober bei Herabsetzung der Temperatur von der Oberfläche in das Innere des Kristalls übergeht, und zweitens durch Untersuchung der Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtswertes der elektrischen Leitfähigkeit bei plötzlicher Erhöhung oder Herabsetzung der Temperatur. Im Falle des Überwiegens der Oberflächeneffekte gegenüber den Volumeneffekten muß diese Zeit außerordentlich groß sein und von den Abmessungen des Kristalls abhängen, und zwar muß sie bei Vergrößerung der Kristallabmessungen zunehmen. Die theoretische Bestimmung der Dissoziationsenergien U_A und U_B oder U'_A, U''_A, U'_B und U''_B im einzelnen ist nur durch grobe Abschätzungen möglich, die lediglich eine orientierende Bedeutung haben. Abschätzungen dieser Art, die von mir und meinen Mitarbeitern, aber auch von SCHOTTKY durchgeführt wurden, zeigen, daß die Dissoziationsenergie von Kristallen in dem von uns betrachteten Sinne weitaus geringer ist als die Energie für die Dissoziation des Gitters in einzelne Ionen (letztere ist gleich der Summe der latenten Verdampfungswärme und der Dissoziationsenergie der Dampfmoleküle in Ionen) und ungefähr von derselben Größenordnung wie die latente Verdampfungswärme selbst ist.

§ 7. Die elektrische Leitfähigkeit von Ionenkristallen

Die Ionenkristalle besitzen bekanntlich eine elektrische Leitfähigkeit, die bei niedrigen Temperaturen sehr klein, bei hohen aber recht beträchtlich ist. Diese elektrische Leitfähigkeit hat in einigen Fällen Ionencharakter, d. h., sie wird durch die Wanderung von Ionen hervorgerufen, ebenso wie die Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten. In anderen Fällen hat sie Elektronencharakter wie in den Metallen („Elektronenhalbleiter"). Schließlich gibt es in einer Reihe von Fällen eine gemischte Leitfähigkeit, eine Ionen- und Elektronenleitfähigkeit[1]). A. F. JOFFE drückte als erster den Gedanken aus, den er auch experimentell bestätigte, daß der Durchgang des elektrischen Stromes durch einen Kristall vom Steinsalztyp von der Anwesenheit dissoziierter (oder nach der von mir gewählten Terminologie „verlagerter") Ionen positiven Vorzeichens abhängt. Die Anzahl dieser Ionen wächst mit höherer Temperatur schnell an, und sie besitzen eine bedeutende Beweglichkeit[2]).

Diese Idee wurde von mir quantitativ ausgearbeitet und durch die Vorstellung beweglicher Gitterleerstellen ergänzt, die sich, wenn sie vom Fehlen positiver Ionen herrühren, im elektrischen Feld ähnlich wie Ionen negativen Vorzeichens verhalten.

Tatsächlich müssen sich bei Anwesenheit eines, sagen wir, nach rechts gerichteten elektrischen Feldes die verlagerten positiven Ionen vornehmlich nach rechts verschieben. Die positiven Ionen, die sich auf Gitterplätzen befinden, erfahren hierbei nur eine unwesentliche Verschiebung ihrer Gleichgewichtslagen in derselben Richtung; diese Verschiebung wirkt sich nur auf die Dielektrizitätskonstante des Kristalls aus, nicht aber auf seine elektrische Leitfähigkeit.

Eine Ausnahme bilden jene positiven Ionen, neben denen Gitterleerstellen liegen. Wenn ohne ein elektrisches Feld eine solche Leerstelle die gleichen Chancen hat, sowohl von einem positiven Ion, das sich links von ihr befindet, als auch von einem Ion, das rechts von ihr liegt, besetzt zu werden, so wird der erste Prozeß bei einem nach rechts gerichteten Feld wahrscheinlicher sein als der zweite. Mit anderen Worten, die Leerstellen wandern öfter nach links als nach rechts — ebenso, als würde man sie sich als bewegliche negative Ionen vorstellen.

Es ist dabei hervorzuheben, daß die Beweglichkeit der verlagerten Ionen und der Gitterleerstellen nicht erst durch das elektrische Feld hervorgerufen wird. Ohne elektrisches Feld vollführen sie eine ungeordnete Diffusionsbewegung, wie sie in den vorangegangenen Paragraphen beschrieben worden ist und die zu einer Vermischung der gleichartigen Kristallionen unter sich führt. Bei Anwesenheit eines Feldes erfährt diese Diffusionsbewegung eine

[1]) Elektrolytischer Charakter der Leitfähigkeit eines Kristalls zeigt sich in der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes (Abscheidung der Ionen auf den Elektroden) und in dem Fehlen des HALL-Effektes. Die Nichtanwendbarkeit der FARADAYschen Gesetze und das Auftreten des HALL-Effektes sprechen für Elektronencharakter der Leitfähigkeit.

[2]) Siehe A. F. JOFFE, Kristallphysik (А. Ф. Иоффе, Физика Кристаллов), 1929.

gewisse Ausrichtung, die um so stärker ist, je größer die Feldstärke ist. Diese Ausrichtung ruft dann auch den elektrischen Strom hervor.

Es ist anzumerken, daß jener Anteil der Diffusionsbewegung, der im Platzwechsel zwischen benachbarten Ionen gleichen Vorzeichens besteht (wenn ein solcher Platzwechsel überhaupt auftritt), für die elektrische Leitfähigkeit eines Ionenkristalls nicht von Bedeutung ist, da ein Platzwechsel zwischen gleichartigen Ionen nicht zu einer anderen Verteilung der elektrischen Ladungen führt[1]). So hat man das Auftreten einer Ionenleitfähigkeit als einen unmittelbaren experimentellen Beweis für das Vorhandensein von Störungen der Regelmäßigkeit des Kristallbaues in Form verlagerter Atome und Gitterleerstellen (oder auch nur allein von Gitterleerstellen), die durch das gesamte Volumen verschoben werden können, anzusehen.

Nur die Frage, welche Arten von „Störstellen" mengenmäßig dominieren und die bedeutendere Rolle für die Diffusion und die elektrische Leitfähigkeit spielen, muß man noch als ungeklärt ansehen. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Frage im Falle verschiedener Kristalle auch verschieden zu entscheiden sein.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Ionenkristalls setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen, die den verschiedenen Formen der in ihm auftretenden beweglichen „Störstellen" entsprechen. Hierbei ist als Maß für die Beweglichkeit jeder Art von Störstellen die mittlere Geschwindigkeit v anzusehen, die sie unter der Einwirkung einer gegebenen Kraft F erhalten, oder, genauer, das Verhältnis $v/F = q$, das bei nicht zu großen Werten von F eine Konstante darstellt, die „Beweglichkeit" genannt wird.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Beweglichkeit mit dem Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Teilchen durch die Relation

$$q = \frac{D}{kT} \tag{49}$$

verknüpft ist, die zum ersten Mal von EINSTEIN in der Theorie der BROWNschen Bewegung abgeleitet wurde. Sie ist auf beliebige Teilchen anwendbar, die eine diffusionsartige Bewegung vollführen und der MAXWELL-BOLTZMANNschen Statistik gehorchen.

Die EINSTEINsche Beziehung kann am einfachsten auf folgende Weise abgeleitet werden:

Wir nehmen an, daß sich die Konzentration n der betrachteten Teilchen (verlagerter Ionen, Gitterleerstellen usw.) mit der Richtung x ändert und daß jedes Teilchen einer Kraft F, die in dieser Richtung wirkt, unterworfen ist. Der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit senkrecht zur x-Achse tretende Teilchenstrom setzt sich hierbei aus dem Diffusionsstrom $-D \frac{\partial n}{\partial x}$ und dem Konvektionsstrom $n v_x = n q F$, der von der Einwirkung der Kraft

[1]) Die Möglichkeit eines Platzwechsels zwischen Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ist ausgeschlossen, da ein derartiger Wechsel mit einer außerordentlich starken Vergrößerung der Kristallenergie verbunden ist (siehe das folgende Kapitel).

herrührt, zusammen. Im Zustand des statistischen Gleichgewichts ist die algebraische Summe der beiden Ströme gleich Null, d. h.

$$-D\frac{\partial n}{\partial x}+qnF=0.$$

Setzt man in dieser Gleichung $F = -dU/dx$, wobei $U(x)$ die potentielle Energie des Teilchens im vorliegenden Feld ist, so erhält man durch Integration:

$$n = \text{const}\cdot e^{-\frac{U}{D/q}}.$$

Diese Beziehung hat die Form des BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes: $n = \text{const}\cdot e^{-\frac{U}{kT}}$. Um sie mit dem letzteren in Übereinstimmung zu bringen, muß man den Quotienten D/q gleich kT setzen. Wir erhalten so die EINSTEINsche Formel (49).

Wir ziehen noch einen Schluß aus dieser Formel, der in dem uns interessierenden Fall von Teilchen, die eine gewisse Aktivierungsenergie beim Übergang aus der einen in die benachbarte Lage benötigen, von wesentlicher Bedeutung ist.

Stellen wir uns der Einfachheit halber vor, daß die betrachteten Teilchen, z. B. verlagerte Ionen, sich eindimensional parallel zur x-Achse bewegen, indem sie aus einem Potentialnapf in einen anderen über eine Potentialschwelle der Höhe ΔU springen (Abb. 4, ausgezogene Linie). Wenn zu den inneren Kräften, die dieses Potentialprofil hervorrufen, eine äußere Kraft mit dem konstanten Betrag F hinzukommt, die in Richtung der positiven x-Achse weist, d. h. der die potentielle Energie $-Fx$ entspricht, so sinkt das resultierende Potentialprofil, das seinen wellenartigen Charakter beibehält, von links nach rechts allmählich ab, wie es durch die gestrichelte Linie in Abb. 4 gezeigt wird. Hierbei sinkt die Höhe der Schwelle, die jeden Napf von seinem rechten Nachbarn trennt, um $F\frac{\delta}{2}$; die Höhe der Schwelle, die ihn von seinem linken Nachbarn trennt, wird um denselben Betrag höher (δ ist die Entfernung zwischen zwei benachbarten Näpfen; $\delta/2$ ist die Entfernung von einem Napf bis zu dem Maximum der Schwelle).

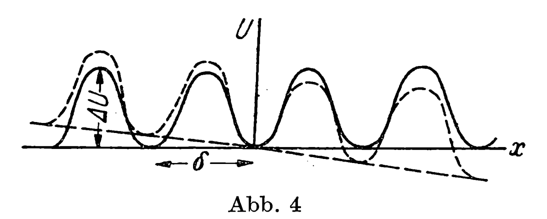


Abb. 4

Wir sahen schon oben, daß die auf die Zeiteinheit bezogene Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Teilchens (im vorliegenden Fall eines verlagerten Ions) aus dem einen in den benachbarten Napf über eine Schwelle der Höhe ΔU gleich

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

ist, wobei ν_0 die Schwingungsfrequenz im Napf ist.

Hieraus folgt, daß bei Wirken einer äußeren Kraft F die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus einem gegebenen Napf in den rechts benachbarten gleich

$$\alpha_+ = \nu_0 e^{-\frac{\Delta U - F\frac{\delta}{2}}{kT}} = \alpha^{\frac{F\delta}{2kT}}$$

und die des Übergangs in den links benachbarten gleich

$$\alpha_- = \nu_0 e^{-\frac{\Delta U + F\frac{\delta}{2}}{kT}} = \alpha e^{-\frac{F\delta}{2kT}}$$

ist. So steigt die erste im Verhältnis $e^{\frac{F\delta}{2kT}}:1$, während die zweite im gleichen Verhältnis kleiner wird.

Unter diesen Bedingungen erfolgen die Übergänge von Teilchen nach rechts öfter als nach links, wodurch ein Teilchenstrom von links nach rechts entsteht. Die mittlere Geschwindigkeit dieses Stroms bestimmt man aus der Formel

$$\bar{v} = \frac{1}{2}\,\delta(\alpha_+ - \alpha_-), \tag{50}$$

da jedes Teilchen in der Zeiteinheit im Durchschnitt $\frac{1}{2}\alpha_+$ elementare Verschiebungen der Länge δ nach rechts und $\frac{1}{2}\alpha_-$ elementare Verschiebungen nach links erfährt. Setzt man hier die gefundenen Ausdrücke für α_+ und α_- ein, so erhält man

$$\bar{v} = \frac{\delta\alpha}{2}\left(e^{+\frac{F\delta}{2kT}} - e^{-\frac{F\delta}{2kT}}\right),$$

d. h.

$$\bar{v} = \delta\alpha\,\mathfrak{Sin}\,\frac{F\delta}{2kT}. \tag{51}$$

Wir sehen, daß das Produkt $\delta\alpha$ nichts anderes als die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten (nicht ausgerichteten) Verschiebung der Teilchen parallel zur x-Achse ist: $w = \delta/\tau$.

Ist die Kraft F nicht sehr groß, so daß das Produkt $\frac{1}{2}F\delta$ klein gegenüber kT ist, kann der hyperbolische Sinus in Formel (51) durch sein Argument ersetzt werden, was

$$\bar{v} = \frac{\delta^2\alpha}{2kT}F \tag{51a}$$

ergibt, d. h. das gewöhnliche Gesetz einer Proportionalität zwischen der mittleren Bewegungsgeschwindigkeit und der Kraft, wobei man für die Beweglichkeit $\bar{v}/F = q$ den Ausdruck

$$q = \frac{\delta^2\alpha}{2kT}$$

erhält, was mit der EINSTEINschen Formel (49) übereinstimmt, da bei einer eindimensionalen Bewegung der Diffusionskoeffizient D gleich

$$\frac{\delta^2 \alpha}{2} = \frac{\delta^2}{2\tau}$$

ist.

Im entgegengesetzten Fall einer sehr großen Kraft F, deren Produkt mit $\delta/2$ wesentlich größer als kT ist, nimmt die Formel (51) die Form

$$\bar{v} = \frac{w}{2} e^{\frac{F\delta}{2kT}} \tag{51b}$$

an.

Bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes E auf ein Ion mit der Ladung e bleibt das Produkt $F\delta = eE\delta$ (bei Zimmertemperatur) klein gegenüber kT, solange das Feld die Größenordnung 10^4 CGS $\approx 10^6$ V/cm nicht erreicht. Daher ist bei schwächeren Feldern die mittlere Ionengeschwindigkeit der Feldstärke proportional, was bekanntlich einer Porportionalität zwischen der Feldstärke und der durch sie hervorgerufenen Stromdichte (OHMsches Gesetz) entspricht. Bei stärkeren Feldern sind Abweichungen vom OHMschen Gesetz zu verzeichnen, die experimentell von POOLE[1]) entdeckt worden sind und durch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit v vom Feld, wie sie die Formel (46b) angibt, theoretisch hinreichend erklärt sind.

Die Dichte des elektrischen Stroms, der durch eine ausgerichtete Bewegung geladener Teilchen irgendeiner Sorte (i) hervorgerufen wird, ist gleich

$$j_i = e_i n_i \bar{v}_i .$$

Bei nicht zu starken Feldern geht dieser Ausdruck über in

$$j_i = e_i n_i q_i F_i = e^2{}_i n_i q_i E = \sigma_i E .$$

Der Koeffizient
$$\sigma_i = e^2{}_i n_i q_i = \frac{e_i^2 n_i D_i}{kT} \tag{52}$$

stellt den Anteil der elektrischen Leitfähigkeit dar, der von den Teilchen der i-ten Sorte herrührt. Im allgemeinen Fall eines binären Ionenkristalls vom Na^+Cl^--Typ setzt sich die elektrische Leitfähigkeit aus vier Anteilen zusammen, die den positiven und den negativen verlagerten Ionen und Gitterleerstellen entsprechen.

Indem man den Ausdruck
$$D_i = \frac{\delta^2{}_i}{6\tau_{0i}} e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \tag{52a}$$

für die Diffusionskoeffizienten und die Ausdrücke

$$n_i = n e^{\pm\mu - \frac{U_i}{kT}} \tag{52b}$$

---

[1]) POOLE, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **42**, 488, 1921. Es ist hierzu zu bemerken, daß von JOFFE bei weit schwächeren Feldern (in der Größenordnung von 10^4 V/cm) in Elektronenhalbleitern analoge Abweichungen vom OHMschen Gesetz entdeckt und durch Überlegungen etwas anderer Art erklärt wurden.

für die Konzentration der verschiedenen Störstellen im Neutralitätsbereich des Kristalls (d. h. in genügender Entfernung von seiner Oberfläche) benutzt, erhält man für den Gesamtwert der elektrischen Leitfähigkeit eines binären Kristalls den folgenden viergliedrigen Ausdruck:

$$\sigma = C'_A e^{-\mu - \frac{W'_A}{kT}} + C''_A e^{\mu - \frac{W''_A}{kT}} + C'_B e^{\mu - \frac{W'_B}{kT}} + C''_B e^{-\mu - \frac{W''_B}{kT}}, \tag{53}$$

wobei die Koeffizienten C durch die Formeln

$$C'_A = \frac{e^2 \delta^2 n}{6 \tau_{0A} kT} \tag{53a}$$

usw. bestimmt werden und die Energien W durch die Formeln

$$W'_A = U'_A + \Delta U'_A$$

usw.

Der Parameter μ ist gleich dem Produkt der Ladung e eines der positiven Teilchen (eines verlagerten positiven Ions oder einer negativen Gitterleerstelle) mit dem elektrischen Potential φ, das sich im Inneren des Kristalls im Zustand des statistischen Gleichgewichts herausbildet. Wenn von den vier möglichen Stromträgern zwei, z. B. die verlagerten negativen Ionen und die entsprechenden Gitterleerstellen oder die verlagerten Ionen beider Vorzeichen, ausfallen, wird der Parameter μ, wie wir schon oben gesehen haben, gleich der halben Differenz der Energie U_i für die beiden übrigen Träger, geteilt durch kT. Die Formel (53) nimmt im ersten Falle die folgende einfachere Form an:

$$\sigma = C'_A e^{-\frac{\frac{U'_A + U''_A}{2} + \Delta U'_A}{kT}} + C''_A e^{-\frac{\frac{U'_A + U''_A}{2} + \Delta U''_A}{kT}} \tag{54}$$

und im zweiten Falle:

$$\sigma = C'_A e^{-\frac{\frac{U'_A + U'_B}{2} + \Delta U'_A}{kT}} + C'_B e^{-\frac{\frac{U'_A + U'_B}{2} + \Delta U'_B}{kT}}. \tag{54a}$$

Da die Koeffizienten C gemäß (53a) annähernd übereinstimmende Werte besitzen, während die Aktivierungsfaktoren $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ voneinander um Größenordnungen abweichen[1]), kann man praktisch immer in den letzten beiden Formeln eines der Glieder gegenüber dem anderen vernachlässigen. Das bedeutet, daß die elektrische Leitfähigkeit eines binären Kristalls bei Anwesenheit zweier verschiedener Stromträger praktisch nur durch einen von ihnen hervorgerufen wird, und zwar durch den beweglichsten.

---

[1]) Die Aktivierungsenergien ΔU_i sind ungefähr zehnmal größer als das Produkt kT bei Zimmertemperatur. Deshalb entsprechen relativ kleinen Unterschieden in den Größen ΔU_i gewaltige Unterschiede in den Größen $e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}$.

Tatsächlich zeigt das Experiment, daß die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Ionenkristalle von der Temperatur durch eine Formel der Form

$$\sigma = C e^{-\frac{W}{kT}} \tag{54b}$$

mit einem praktisch konstanten Wert des Faktors C ausgedrückt wird.

Nach der theoretischen Formel (53a) muß dieser Faktor der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein. Diese Abhängigkeit wird jedoch durch die bei weitem stärkere Temperaturabhängigkeit des Exponentialfaktors verdeckt.

Setzen wir in der Formel (53a) $e = 4{,}5 \cdot 10^{-10}$, $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$, $\tau_0 = 10^{-13}$, $n = 10^{22}$ und $T = 300\,°\mathrm{K}$ (was der Zimmertemperatur entspricht), so erhalten wir $C \approx 9 \cdot 10^{13}$ CGS, d. h. ungefähr 100 A/cm.

Dieser theoretische Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Werten, die man experimentell in den Fällen erhält, in denen die elektrische Leitfähigkeit über den gesamten zur Verfügung stehenden Temperaturbereich (von der Zimmer- bis nahe an die Schmelztemperatur) durch eine eingliedrige Formel in der Art von (54b) ausgedrückt wird. Hierbei ergeben sich für die Energie W in den meisten Fällen Werte in der Größenordnung von 10000 bis 30000 cal/mol, d. h. von derselben Größenordnung wie die latente Schmelzwärme der entsprechenden Kristalle.

Die experimentell für C und W gefundenen Werte sind für eine Reihe von Kristallen in der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 3 aufgeführt[1]).

Tabelle 3

Stoff	C	W	C'	W'
NaCl	0,8	21000	$3{,}5 \cdot 10^6$	60000
NaBr	0,5	18400	$1{,}1 \cdot 10^6$	44000
AgCl	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	4300	$3{,}2 \cdot 10^6$	22100
KJ	0,11	9315	$0{,}11 \cdot 10^6$	39000

Es ist jedoch zu bemerken, daß sich für eine ziemlich große Anzahl von Ionenkristallen die elektrische Leitfähigkeit durch eine eingliedrige Formel der Form $\sigma = C \cdot e^{-\frac{W}{kT}}$ mit einem Wert von C, der dem theoretischen nahe liegt, nur in einem beschränkten Bereich relativ niedriger Temperaturen, bis zu einer bestimmten Temperatur T_0, darstellen läßt. Oberhalb desselben kann die elektrische Leitfähigkeit auch durch eine eingliedrige Formel $\sigma = C' e^{-\frac{W'}{kT}}$ dargestellt werden, jedoch mit einem Wert von W', der einige Male größer als W ist, und dementsprechend mit einem Wert von C', der 10^4 oder sogar 10^6mal größer als C ist. Letzteres ergibt sich unmittelbar aus der Gleichheit der beiden Ausdrücke $C \cdot e^{-\frac{W}{kT}}$ und $C' = e^{\frac{W'}{kT}}$ für $T = T_0$.

[1]) C. Tubandt, Handb. d. Experiment. Phys. 12/I, 442, 1932.

Stellt man die Abhängigkeit des $\ln \sigma$ von $1/T$ graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die aus zwei geradlinigen Abschnitten besteht, die im Punkte $T = T_0$ zusammenstoßen (Abb. 5).

Eine solche Abhängigkeit der Größe σ von T wird gewöhnlich dadurch erklärt, daß die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls durch zwei verschiedene Arten von beweglichen Ladungsträgern hervorgerufen wird, gemäß den für diesen Fall zutreffenden zweigliedrigen Formeln (54) oder (54a). Hierbei läßt man jedoch außer acht, daß der Koeffizient C in beiden Gliedern der theoretischen Formel einen annähernd übereinstimmenden Wert (in der Größenordnung von 100 A/cm) haben müßte. Dies macht die vorstehende Erklärung völlig unannehmbar.

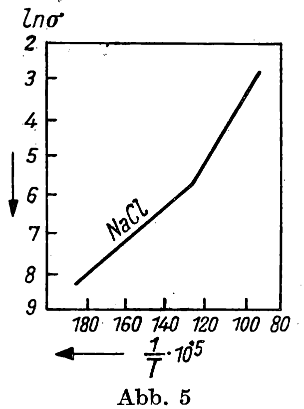


Abb. 5

Es ist jedoch leicht, die betrachtete Anomalie in voller Übereinstimmung mit unserer Theorie zu erklären, wenn man von der Verringerung der Energie W bei erhöhten Temperaturen infolge der Wärmeausdehnung des Kristalls ausgeht (ebenso wie in § 5 bei der Betrachtung der Diffusionsprobleme). Wenn der Ausdehnungskoeffizient konstant ist, kann die Verringerung von W mit der Temperatur durch die Formel $W = W_0 - k\gamma T$ beschrieben werden, die zu einer scheinbaren Vergrößerung des Koeffizienten A (oder in unserem Falle C) auf das e^{γ}-fache [siehe Formel (40a)] führt. Bei der Mehrzahl der Ionenkristalle ist der Ausdehnungskoeffizient im Bereich nicht sehr hoher Temperaturen sehr klein[1]), steigt jedoch bei Annäherung an die Schmelztemperatur stark an.

Die Änderung der Energie W, die einem derartigen Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten entspricht, kann schematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} W &= W_0 = \text{const} && \text{bei} \quad T < T_0, \\ W &= W_0 - k\gamma\,(T - T_0) && \text{bei} \quad T > T_0. \end{aligned} \tag{55}$$

Setzen wir diese Ausdrücke in Formel (54b) ein, so sehen wir, daß sie für $T > T_0$ dieselbe Form $\sigma = C' e^{-\frac{W'}{kT}}$ wie für $T < T_0$ behält, wobei man jedoch für die Parameter W' und C' die folgenden Ausdrücke erhält:

$$W' = W_0 + k\gamma T_0, \tag{55a}$$

$$C' = C e^{\gamma}. \tag{55b}$$

Für Steinsalz haben wir z. B. (siehe Tabelle 3) folgende Daten:

$$T_0 \approx 560^\circ\text{C} \approx 830^\circ\text{K},$$

$$W = 21000 \text{ cal/mol}, \quad W' = 60000 \text{ cal/mol}, \quad C'/C = 10^6.$$

---

[1]) Dadurch erklärt sich offensichtlich auch die Übereinstimmung der experimentellen Werte von C in diesem Temperaturbereich mit den theoretischen Ergebnissen.

Daraus folgt für den Koeffizienten $k\gamma$ der Wert ≈ 25 cal/grad. Für den Ausdehnungskoeffizienten des Steinsalzes zeigen die Versuche tatsächlich, daß dieser im Temperaturbereich über 500 °C schnell zu steigen beginnt[1]).

§ 8. Die Elektronenleitfähigkeit und die optischen Eigenschaften von Ionenkristallen

Viele Ionenkristalle, insbesondere die Mehrzahl der Metalloxyde (Cu_2O, MgO) und der Schwefelverbindungen (CdS usw.), besitzen eine Leitfähigkeit, die keinen Ionen-, sondern Elektronencharakter trägt. Dementsprechend nennt man sie „Elektronenhalbleiter“ oder einfach „Halbleiter“. Ihre Leitfähigkeit kann erstens durch „freie“ Elektronen hervorgerufen werden, die von einzelnen Ionen, in der Regel von den negativen Metalloidionen (Sauerstoff, Schwefel), abgetrennt worden sind und die sich durch den ganzen Kristall bewegen können. Ist jedoch die Anzahl dieser Ionen relativ klein, so können neben ihnen beim Transport des elektrischen Stroms freie Gitterplätze oder „Leerstellen“, die durch Abtrennung von Elektronen entstanden sind, eine wesentliche Rolle spielen. Solche „Elektronenleerstellen“, z. B. in Form neutraler Metalloidatome, die von negativen Metalloidionen umgeben sind (natürlich auch von positiven Metallionen), können sich ebenfalls im ganzen Kristall verschieben, indem sie durch vorher an benachbarte Atome (oder negative Ionen) gebundene Elektronen besetzt werden. Hierbei müssen sich die Elektronenleerstellen wie Elektronen mit positiver Ladung verhalten[2]).

Wenn die Bildung von freien Elektronen und Leerstellen den Aufwand einer bestimmten Energie U (Dissoziations- oder richtiger Ionisationsenergie) erfordert, muß ihre Anzahl mit der Temperatur nach einem Gesetz derselben Form wie für die Anzahl der verlagerten Ionen und der Ionenleerstellen, d. h. mit $\text{const} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}$, zunehmen. Hierbei ist neben dieser gleichzeitigen Entstehung im Innern des Kristalls auch eine unabhängige Bildung an der Oberfläche, in Verbindung mit einer Bildung von „adsorbierten“ Elektronen oder Leerstellen, denkbar. Diese Frage ist bis heute experi-

---

[1]) Die Ursache für die anomale Abhängigkeit der Größe γ von T könnte man in der komplizierten Temperaturabhängigkeit suchen, die das innere Potential φ infolge der Mitwirkung von verlagerten Ionen und Gitterleerstellen beider Vorzeichen beim Stromtransport besitzt. Man kann sich jedoch leicht davon überzeugen, daß der Ausdruck (43a) für $\mu = \frac{e\varphi}{kT}$ bei unterschiedlichen Energien U''_A, U'_B einerseits und U'_A, U''_B andererseits praktisch in $\mu = \frac{1}{2}\frac{U'-U''}{kT}$ übergeht, wo U' und U'' die kleineren der entsprechenden beiden Größen sind. Hierbei geht die viergliedrige Formel (53) für die elektrische Leitfähigkeit praktisch in eine eingliedrige mit dem kleinsten Exponenten im Exponentialfaktor über.

[2]) Diese Vorstellung von Elektronenleerstellen in Halbleitern wurde von mir im Jahre 1931 ausgearbeitet.

mentell noch nicht untersucht worden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist jedoch das Auftreten von Elektronen und Elektronenleerstellen im Innern des Kristalls durch „Absorption“ derselben von der Oberfläche her gegenüber ihrer Entstehung im Innern des Kristalls durch Abtrennung der Elektronen von negativen Ionen von zweitrangiger Bedeutung.

Freie Elektronen im Kristall werden gewöhnlich mit einem Elektronengas im Vakuum verglichen. Es ist möglich, daß diese Elektronen in Wirklichkeit nicht frei im eigentlichen Sinne des Wortes sind, sondern daß sie, wenn sie von negativen Ionen abgetrennt werden, sich mit positiven vereinen (wobei sie diese in neutrale Atome überführen) und im Kristallgitter wandern, indem sie von einem positiven Ion zum nächsten übergehen, ähnlich wie die Elektronenleerstellen von einem negativen Ion zum anderen übergehen. Unter diesen Bedingungen wäre es richtiger, wenn man sie als „kollektiviert“ bezeichnen würde.

Der vor der Exponentialfunktion stehende Faktor in den Ausdrücken

$$N' = N'' = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}$$

für Konzentration von Elektronen und Elektronenleerstellen ist für „freie“ und „kollektivierte“ Teilchen etwas verschieden.

Wenn man sich die Elektronen und Elektronenleerstellen auf bestimmten Gitterplätzen des Kristallgitters lokalisiert vorstellt (die ersten auf den positiven, die zweiten auf den negativen), so ist der eben erwähnte Faktor gleich der Anzahl N der Gitterplätze dieses Typs im Gittervolumen V.

Behandelt man die Elektronen und Leerstellen als Teilchen zweier Gase, die das Kristallvolumen ausfüllen und sich durch das gesamte Volumen vollkommen frei verschieben können, so ist der Energie U in der letzten Formel noch die freie Energie des Elektrons und der Leerstelle hinzuzufügen, die als Teilchen eines idealen Gases betrachtet werden, wobei man die Konstante gleich Eins setzt. Hierbei bestimmt man die freie Energie eines jeden von ihnen aus der Formel

$$\varphi = -kT \ln z,$$

wobei

$$z = \frac{V}{h^3} \iiint e^{-\frac{p}{2mkT}} \, dp_x \, dp_y \, dp_z$$

ist. Dies ist das statistische Integral, das über alle Werte der Impulskomponenten $p_x = mv_x$ usw. erstreckt wird, h ist die PLANCKsche Konstante[1]).

Nun ist

$$z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda^3},$$

wobei

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{56}$$

---

[1]) In Anbetracht der geringen Dichte des Elektronen- und Leerstellengases, kann man hierfür die gewöhnliche MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik anwenden.

die DE BROGLIE-Wellenlänge darstellt, die der mittleren Geschwindigkeit der Wärmebewegung eines der betrachteten Teilchen entspricht.

Somit ist:
$$\varphi = -kT \ln \frac{V}{\lambda^3}. \tag{56a}$$

Wenn man den Elektronen und Leerstellen eine gleich große Masse m zuschreibt und $\frac{U}{2}$ durch $\frac{U}{2} + \varphi$ ersetzt, erhält man

$$N' = N'' = \frac{V}{\lambda^3} e^{-\frac{U}{2kT}},$$

d. h.
$$n' = n'' = \lambda^{-3} e^{-\frac{U}{2kT}}. \tag{56b}$$

So wird die Anzahl der Atome (genauer, der positiven und negativen Ionen) in der Volumeneinheit im vorliegenden Fall durch die Anzahl je Würfel mit der Kantenlänge gleich der Wellenlänge λ ersetzt. Bei Zimmertemperatur ist λ von der Größenordnung 10^{-7} cm, so daß die Zahl λ^{-3} annähernd den Wert n ergibt.

Es kann gezeigt werden, daß die beiden dargelegten Vorstellungen einerseits über die Bewegung von Elektronen und Leerstellen von einem Atom zu einem benachbarten Atom der gleichen Art oder andererseits über die vollkommen freie Bewegung durch das gesamte Kristallvolumen zu völlig verschiedenen Werten für den Diffusionskoeffizienten führen müssen, da im ersten Falle die Weglänge l, wenigstens auf den ersten Blick, gleich der Entfernung δ zwischen benachbarten Ionen gleichen Vorzeichens ist (ebenso wie bei der Bewegung von verlagerten Ionen oder Ionenleerstellen) und im zweiten Falle die Weglänge nur durch die linearen Abmessungen des Kristalls beschränkt ist.

Tatsächlich besteht dieser Unterschied nur scheinbar. Die Übereinstimmung von l mit δ wird für Ionen und Ionenleerstellen dadurch bedingt, daß der Übergang aus einer Lage in eine benachbarte eine zusätzliche kinetische Energie erfordert, die gleich der Höhe der entsprechenden Schwelle ist und sogleich nach Überschreiten der letzteren wieder abgegeben wird. Im Falle von Elektronen aber kann der Übergang von einem positiven Ion zum anderen oder von einem negativen Ion in eine benachbarte „Leerstelle", in Anbetracht der Kleinheit der Entfernung δ, durch den Mechanismus des „Tunneleffektes", d. h. ohne jede Aktivierungsenergie, ausgeführt werden. Unter diesen Bedingungen hängt die auf die Zeiteinheit bezogene Wahrscheinlichkeit α für das Durchdringen einer Schwelle durch ein Elektron exponentiell von der Höhe der Schwelle ab. In diese Abhängigkeit geht jedoch die Temperatur nur in Form eines Faktors $v = \sqrt{kT/m}$ vor der Exponentialfunktion ein, der die thermische Geschwindigkeit bestimmt.

Außerdem ist es unter den betrachteten Bedingungen wenigstens im Prinzip möglich, daß eine Reihe aufeinanderfolgender Verschiebungen eines Elektrons (oder einer Leerstelle) in ein und derselben Richtung auftritt, wobei

eine entsprechende geradlinige Reihe von Atomen die Rolle einer „Schiene“ oder eines „Pfades“ spielt, längs dessen das Elektron sich bewegt. Wenn die Kristallatome ideal regelmäßig verteilt wären, würde die Länge dieser geradlinigen Verschiebung nur durch die Abmessungen des Kristalls beschränkt sein. Tatsächlich ist jedoch infolge der Auslenkung der Atome aus den Gleichgewichtslagen bei ihren thermischen Schwingungen die Länge der geradlinigen Strecken, die von einem Elektron oder einer Leerstelle durchlaufen werden, durch Bedingungen beschränkt, die mit dem Charakter der Wärmebewegung zusammenhängen. Hierbei haben die aufeinanderfolgenden geradlinigen Strecken im Durchschnitt dieselbe Länge l und sind bezüglich der Richtung vollkommen unabhängig voneinander, wobei sie eine Zickzacklinie von der gleichen Form bilden wie der Weg eines Moleküls in einem Gase.

Diese mittlere Länge des „freien“ oder, genauer, geradlinigen Weges l kann durch eine Formel von derselben Form wie bei einem Gasteilchen bestimmt werden, d. h. durch

$$l = \frac{1}{n_a \pi \overline{r^2}}. \tag{57}$$

Dies gilt nur, wenn man unter r nicht die linearen Abmessungen des Atoms (oder Ions), sondern seine mittlere Auslenkung aus der Gleichgewichtslage versteht (da, wie eben gezeigt wurde, ja gerade durch diese Auslenkungen die Beschränkung von l hervorgerufen wird); n_a bedeutet die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit. Setzt man

$$\frac{1}{2} f \overline{r^2} = \frac{1}{2} kT,$$

wobei f die Direktionskonstante der quasielastischen Kraft ist, die das Atom (Ion) in die Gleichgewichtslage zurückzieht, so erhält man

$$\overline{r^2} = \frac{kT}{f}$$

und folglich

$$l = \frac{f}{\pi n_a kT}. \tag{57a}$$

Daraus ist ersichtlich, daß die Länge des von einem Elektron oder einer Leerstelle durchlaufenen „freien“ Weges der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Wenn wir annehmen, daß bei mittleren Temperaturen ($T \approx 300$ °K) die Amplitude r der thermischen Schwingungen ungefähr das 0,1fache des zwischenatomaren Abstandes δ beträgt und daß $n_a \approx 1/\delta^3$ ist, erhalten wir in diesem Fall gemäß (57)

$$l \approx \delta \left(\frac{\delta}{r}\right)^2 \approx 100\,\delta.$$

Vollkommen analoge Ergebnisse erhält man, wenn man die „freien“ Elektronen und die Leerstellen als Teilchen betrachtet, die sich in einer völlig homogenen Umgebung, wie es bei einem idealen Kristall der Fall ist,

geradlinig und gleichförmig bewegen können. Bei der Bewegung in einem inhomogenen Medium jedoch, wie sie bei einem realen Kristall vorliegt, erfahren sie eine seitliche „Streuung“ infolge der örtlichen Verdichtungen und Verdünnungen, die durch die thermischen Schwingungen der Atome hervorgerufen werden (ganz abgesehen von solchen Strukturfehlern, wie sie verlagerte Atome, Gitterleerstellen, aber auch jede beliebige Art von fremden Beimischungen darstellen). Die Theorie der Streuung der DE BROGLIE-Wellen an solchen Inhomogenitäten, die das Verhalten der Elektronen gemäß der Wellenmechanik beschreibt, ist der Theorie der Streuung von Lichtwellen völlig analog (im letzteren Fall spielen die Photonen die Rolle der Elektronen) und führt zu der Formel

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

für die Verringerung der Intensität eines Strahlenbündels (oder Wellenbündels), das sich in Richtung der x-Achse ausbreitet. Hierbei ist μ der Streukoeffizient. Bei der korpuskularen Behandlung wird die Intensität durch die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit senkrecht zur x-Achse hindurchtreten, gemessen. Das Verhältnis $I/I_0 = e^{-\mu x}$ bestimmt denjenigen Anteil der ursprünglichen Teilchenzahl, der ohne Streuung (d. h. ohne Abweichung) eine Strecke gleich oder größer x durchläuft. Wir erhalten auf diese Weise nichts anderes als die CLAUSIUSsche Formel, wobei die mittlere freie (genauer: geradlinige) Weglänge l gleich dem Kehrwert des Streukoeffizienten μ ist.

Die letztere Größe ist ebenso wie bei der Streuung des Lichts an festen Körpern der Temperatur (im Bereiche nicht zu hoher und zu niedriger Temperaturen) direkt und dem Kompressionsmodul K umgekehrt proportional.

Eine einfache Rechnung, die wir nicht wiedergeben wollen und die zum ersten Male von mir im Jahre 1927 im Zusammenhang mit der Anwendung der Wellenmechanik auf die Theorie des elektrischen Widerstandes von Metallen durchgeführt wurde[1]), führt zu dem Ausdruck

$$\mu = \mu_0 \frac{n_a k T}{K} = \frac{1}{l}, \tag{57b}$$

wobei μ_0 von der Größenordnung $n_a \delta^2$ ist. μ_0 könnte man als den Grenzwert des Koeffizienten μ für den Fall betrachten, daß die Streuung durch einzelne Atome und nicht durch Fluktuation der Dichte eines durch sie gebildeten quasikontinuierlichen Mediums bewirkt wird.

Einer solchen Situation begegnet man bei der Streuung von Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge kleiner als die zwischenatomaren Abstände ist. Da jedoch die Wellenlänge λ von DE BROGLIE-Wellen, die die Bewegung von Elektronen mit thermischen Geschwindigkeiten beschreiben, größer als diese Abstände ist, „empfinden“ sozusagen die Elektronen diese durch die

[1]) Siehe Z. Phys. 47, 819, 1928; vgl. auch J. I. FRENKEL, Wellenmechanik (Я. И. Френкель, Волновая Механика), Teil I.

atomare Struktur bedingte „Mikroinhomogenität" des Kristalls nicht und reagieren nur (durch die Streuung) auf die „Makroinhomogenität", die durch die Fluktuationen der Dichte hervorgerufen wird.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Werte von l, die sich aus den Formeln (57a) und (57b) ergeben, praktisch übereinstimmen.

Stellen wir uns vor, daß der Kristall in einer beliebigen Richtung so ausgedehnt wird, daß die zwischenatomaren Abstände sich um $d\delta$ vergrößern. Hierbei ist die Kraft, die auf eine Fläche s senkrecht zur Ausdehnungsrichtung wirkt, gleich $Es\,\frac{d\delta}{\delta}$, wobei E der YOUNGsche Modul ist, der praktisch mit K gleichgesetzt werden kann. Nimmt man hier $s = \delta^2$ an, so erhalten wir die Kraft, die auf ein einziges Atom bezogen ist. Andererseits ist diese Kraft nach der Definition des Koeffizienten f gleich $f\,d\delta$. Wir kommen somit zu der Beziehung

$$K\delta = f.$$

Wenn wir die Größe $K = f/\delta$ in (57b) einsetzen und beachten, daß $\mu_0 \approx n_a\delta^2 \approx \frac{1}{\delta^3}\,\delta^2 = \frac{1}{\delta}$ ist, so sehen wir, daß die Formeln (57a) und (57b) praktisch miteinander übereinstimmen. Diese Übereinstimmung geht auch aus der gleichen Temperaturabhängigkeit von l hervor, wobei bei Zimmertemperatur das Verhältnis $n_a kT/K$ ungefähr gleich 0,01 ist, was $l \approx 100\,\delta$ entspricht.

Die oben dargelegte Theorie gestattet, die Diffusionskoeffizienten für Elektronen und Leerstellen nach der gewöhnlichen Formel der kinetischen Gastheorie

$$D = \frac{1}{3}\,l\bar{v}$$

zu berechnen und die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls, sofern sie von Elektronen und Leerstellen herrührt, mit Hilfe der Formel

$$\sigma = \frac{e^2 n' D'}{kT} + \frac{e^2 n'' D''}{kT}$$

zu bestimmen, die dieselbe Form hat wie im Falle einer elektrischen Leitfähigkeit, die von verlagerten Ionen beliebigen Vorzeichens und den entsprechenden Ionenleerstellen abhängt. Da hierbei $n' = n''$ und $D' \approx D''$ ist, erhält man für σ einen eingliedrigen Ausdruck der Form

$$\sigma = \frac{\text{const}}{T^{3/2}}\,e^{-\frac{U}{2kT}}, \tag{58}$$

wobei $T^{3/2}$ deshalb im Nenner auftritt, weil die freie Weglänge l umgekehrt proportional T und die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Wärmebewegung proportional $\sqrt{T}$ ist.

Übrigens wird, ebenso wie bei der Ionenleitfähigkeit, die Temperaturabhängigkeit des vor der Exponentialfunktion stehenden Faktors durch die bei weitem schärfer ausgeprägte Abhängigkeit des Exponentialgliedes von T verdeckt, so daß praktisch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leit-

fähigkeit von Elektronenhalbleitern mit genügender Genauigkeit durch die Formel $\sigma = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}$ ausgedrückt werden kann.

Die dargelegten Vorstellungen über den Charakter der Bewegung von freien Elektronen und Elektronenleerstellen sind offensichtlich nicht ganz exakt und bedürfen einer Reihe von Korrekturen, deren wichtigste wir jetzt betrachten wollen.

Verbindet sich ein bewegliches Elektron oder eine Leerstelle — wenn auch nur sehr kurze Zeit — mit irgendeinem Atom (oder Ion) des Kristalls, so erfahren die umgebenden Ionen zusätzliche anziehende oder abstoßende Kräfte, unter deren Einfluß sie sich aus ihren Gleichgewichtslagen auf den Gitterplätzen zu verschieben streben. Mit anderen Worten, das Gitter ist bestrebt, sich rings um das durch den „Fremdling" gebildete Zentrum elastisch zu deformieren und auch elektrisch zu polarisieren. Erfolgen diese Deformation und Polarisation schon, solange das Elektron oder die Leerstellen noch auf ein und demselben Platz sitzt, so kann dieses bereits nicht mehr zu einem benachbarten Atom (oder Ion) ohne eine dabei von ihm verursachte elastische und elektrische Deformation des Kristalls übergehen. Da sich an dieser Deformation jedoch relativ schwere Ionen beteiligen, ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang in der Zeiteinheit wesentlich geringer als dann, wenn keine Deformation dabei auftritt. Wir sehen, daß ein Elektron oder eine Leerstelle auf ihrem Wege durch den Kristall sich gewissermaßen „selbst binden" können. Bei langsamen Elektronen und Leerstellen ist eine solche Selbstbindung überaus wahrscheinlich und wird bei jedem Schritt erfolgen.

Die Verschiebung solcher Elektronen und Elektronenleerstellen durch den Kristall erfolgt viel langsamer als oben angenommen wurde, und zwar etwa so wie die Bewegungen verlagerter Ionen und Ionenleerstellen. Die aufeinanderfolgenden Verschiebungen eines Elektrons werden hierbei in verschiedenen, voneinander vollkommen unabhängigen Richtungen vor sich gehen, was eine Verringerung der freien Weglänge l auf den zwischenatomaren Abstand δ bedeutet. Andererseits ist es nötig, da die Deformation und Polarisation des Gitters in der Nähe eines Elektrons oder einer Leerstelle mit einer Verringerung der Strukturenergie um einen gewissen Betrag ΔU verbunden ist, zur Befreiung des Elektrons aus der „Bindung" ihm diese Energie auf Kosten der Energie der Wärmebewegung zu erteilen. Somit spielt diese Energie die Rolle einer Aktivierungsenergie für Elektronen und Elektronenleerstellen, wobei sie eine Verlängerung der Verweilzeit derselben auf jedem der entsprechenden Gitterplätze um das $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$-fache bewirkt. Für den Diffusionskoeffizienten und für die Beweglichkeit dieser nach jedem Schritt wieder gebundenen Elektronen und Leerstellen erhält man einen Ausdruck derselben Form wie im Falle von Ionen und Ionenleerstellen.

Dies tritt nicht im Charakter der Temperaturabhängigkeit der Elektronenleitfähigkeit in Erscheinung, sondern führt nur zu einer Vergrößerung der Energie $U/2$ in Formel (58) um ΔU.

Fassen wir das Dargelegte zusammen, so sehen wir, daß die Regelmäßigkeit der Struktur eines Ionenkristalls, insbesondere bei hohen Temperaturen, nicht durch seine Dissoziation im Sinne eines Auftretens beweglicher verlagerter Ionen und Ionenleerstellen, sondern auch durch eine Ionisation im Sinne eines Auftretens der eigentlich noch beweglicheren Elektronen und Elektronenleerstellen gestört sein wird. Das Verhältnis der Zahl der einen und der anderen Störungen bestimmt sich aus dem Verhältnis der Werte der Dissoziations- und der Ionisationsenergie. Ist die erste kleiner als die zweite, so hat der Kristall eine Leitfähigkeit von Ionencharakter (wie z. B. NaCl), im entgegengesetzten Falle (z. B. bei Cu_2O) hat er den Charakter eines Elektronenhalbleiters. Bei annähernder Übereinstimmung beider Energien erhält man gemischte Halbleiter.

Bei Ionenleitern kann die Ionisation, d. h. die Bildung freier Elektronen und Leerstellen, durch eine Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht mit größerem Effekt erzielt werden als durch Erwärmung. Von großem Interesse ist hierbei die Frage der Wechselbeziehung zwischen den Elektronen (und Elektronenleerstellen), die durch Lichteinwirkung gebildet wurden, einerseits und den verlagerten Ionen und Ionenleerstellen, die durch die Wärmebewegung geschaffen wurden, andererseits.

Diese Wechselwirkung führt, vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, zu einer Bindung oder, wie man sagt, zu einer „Lokalisierung" der ersten an den zweiten. Experimentell entspricht dieser das Auftreten einer besonderen Färbung in einem vorher bestrahlten Kristall, die eine gewisse Zeit nach Beendigung der Bestrahlung erhalten bleibt, und zwar um so länger, je niedriger die Temperatur ist. Die Ursache für diese Färbung ist eine selektive Absorption des Lichts in den sogenannten „F-Zentren". Diese F-Zentren werden durch Photoelektronen gebildet, die sich an verlagerte positive Ionen oder an durch abgewanderte negative Ionen gebildete Leerstellen angelagert haben. Die letztgenannte Vorstellung von den F-Zentren wurde von DE BOER und POHL entwickelt. Die erstere wurde von mir im Zusammenhang mit der Frage über die Bewegung der gefärbten Stellen in Alkalihalogenidkristallen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes[1]) ausgearbeitet.

Daß die durch eine vorhergehende Bestrahlung des Kristalls erzeugte Färbung beibehalten wird, rührt daher, daß für die Lösung eines Elektrons von dem entsprechenden Zentrum (z. B. für die Ionisation eines neutralen Natriumatoms auf einem Zwischengitterplatz des NaCl-Gitters oder für das Entfernen eines Elektrons, das an die Stelle eines Cl^--Ions getreten ist) eine gewisse Energie ΔU erforderlich ist, so daß der beobachtbare Prozeß des „Ausleuchtens" des Kristalls mit einer Geschwindigkeit vonstatten geht, die proportional $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ ist. Bei hohen Temperaturen verläuft dieser Prozeß prak-

[1]) J. I. FRENKEL. Phys. Z. Sowj. **5**, 911, 1934. In dieser Arbeit wurde, soweit mir bekannt ist, zum ersten Male eine Vorstellung über den Zusammenhang zwischen den Farbzentren und den durch die Wärmebewegung entstandenen Störstellen in den Kristallen entwickelt.

tisch augenblicklich, bei niedrigen Temperaturen in Form eines längeren Nachleuchtens oder einer Phosphoreszenz.

Gemäß dem Dargelegten können F-Zentren in einem bestrahlten Kristall nur bei Anwesenheit von Störstellen in Form von verlagerten Ionen und von Ionenleerstellen entstehen. Daraus folgt, daß eine Färbung des Kristalls bei tiefen Temperaturen nicht möglich ist. Diese Schlußfolgerung wird experimentell bestätigt und ist insbesondere von wesentlicher Bedeutung für die Photographie, da das latente photographische Bild nichts anderes ist als die Gesamtheit der F-Zentren, die durch eine vorangehende Belichtung gebildet wurden[1]). Eine scheinbare Abweichung von dieser Regel kann in den Fällen eintreten, wenn der Kristall, der einer Bestrahlung ausgesetzt wird, vorher auf hohe Temperaturen erhitzt und dann plötzlich abgekühlt („gehärtet") wurde und wenn die Geschwindigkeit zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen der Anzahl der verlagerten Ionen und Ionenleerstellen im Kristall hinreichend klein ist.

Daraus ist unter anderem zu ersehen, daß die Frage nach dem Entstehungsmechanismus dieser Störstellen in Ionenkristallen (durch die Dissoziation des Gitters oder durch Absorption der Störungen aus der Oberfläche) am leichtesten durch Untersuchung der Kinetik der Färbungsvorgänge in Kristallen unter dem Einfluß einer Belichtung oder auch der darauffolgenden Ausstrahlung entschieden werden kann.

Wir bemerken zum Abschluß, daß Farbzentren in Kristallen bei beliebig tiefen Temperaturen entstehen können, wenn fremde Beimischungen in den Kristallen vorhanden sind. Derartige Beimischungen spielen auch eine überaus bedeutende Rolle für die Elektronenleitfähigkeit eines Kristalls in den Fällen, in denen die Atome der Beimischung leicht ionisiert werden können, indem sie an den Kristall ihre äußeren Elektronen abgeben, die damit „frei" werden, oder indem sie so große Elektronenaffinität besitzen, daß sie den sie umgebenden Atomen des Grundmaterials Elektronen entreißen und dadurch bewegliche Elektronenleerstellen im Gitter schaffen.

II. STÖRUNGEN DER ORDNUNG IN MISCH- UND MOLEKÜLKRISTALLEN

§ 1. Geordnete und ungeordnete Atomanordnungen in binären Legierungen (intermetallischen Verbindungen)

Bisher betrachteten wir nur solche Störungen der Kristallordnung, die charakterisiert sind durch das Auftreten einer relativ großen Zahl von Störstellen in Form sich bewegender verlagerter Atome, Ionen oder Elektronen und der entsprechenden Leerstellen, die sozusagen im Kristallgitter gelöst

[1]) Siehe W. S. ANASTASEWITSCH und J. I. FRENKEL, J. exp. theor. Phys. (B. C. Анастасевич и Я. И. Френкель, ЖЭТФ), **11**, 127, 1941.

sind, und in Form von — hinsichtlich ihres Einflusses auf die Struktur — analogen Beimischungen von Fremdatomen.

Jedoch neben dieser Art von Störungen der Regelmäßigkeit, die für „unäre" Kristalle und „binäre" Ionenkristalle charakteristisch sind, beobachtet man in binären Nichtionenkristallen, insbesondere in intermetallischen Verbindungen vom Typ AB (oder $A_n B_m$, wo n und m kleine ganze Zahlen sind), viel bedeutendere Störungen der Ordnung, die sich nicht in einer teilweisen Dissoziation des Gitters bei hohen Temperaturen zeigen, sondern in einer Störung der regelmäßigen Anordnung der Atome einer einzelnen Sorte in ihren Gitterstellen (bei unveränderlicher Lage der letzteren). So bilden z. B. in einer 50%igen Legierung von Gold mit Kupfer (CuAu) die Atome beider Sorten ein einfaches kubisches Gitter, auf dessen Gitterplätzen sie bei niedrigen Temperaturen schachbrettförmig, d. h. ebenso wie die Natrium- und Chlorionen im Gitter des Steinsalzes, angeordnet sind. Dabei ist jedes Cu-Atom von sechs Au-Atomen und jedes Au-Atom von sechs Cu-Atomen umgeben[1]). Bei Erhöhung der Temperatur wird jedoch diese regelmäßige Anordnung der verschiedenartigen Atome immer mehr und mehr gestört, bis bei einer gewissen Temperatur T_0 und darüber die Verteilung der Atome beider Arten auf den Gitterplätzen vollkommen ungeordnet ist. Diese Verringerung der Ordnung in der Reihenfolge ist bis zu einem gewissen Grade dem gewöhnlichen Schmelzen der Kristalle analog und könnte „Schmelzen der Anordnung" genannt werden, insbesondere in den Fällen, wo der Ordnungsgrad in der Reihenfolge der Atome A und B bei Erhöhung der Temperatur stetig bis zu einem gewissen Wert abnimmt, aber dann beim Durchgang durch diese Temperatur T_0 sprungartig auf Null zurückgeht (was mit der Aufnahme von latenter Wärme verbunden ist). Eine derartige Umwandlung, wie sie besonders bei der Legierung Cu_3Au beobachtet wurde, wird Umwandlung „erster Art" genannt.

In anderen Fällen, z. B. bei der Legierung CuAu, geht die Abnahme der Ordnung in der Reihenfolge der Atome stetig (ohne Sprung) vor sich bis zu ihrem vollkommenen Verschwinden bei einer gewissen Temperatur T_0, wobei diese Verringerung der Ordnung von einem anomalen Anstieg der spezifischen Wärme begleitet ist, die dann oberhalb der Temperatur T_0 wieder auf ihren normalen Wert zurückgeht. Letztere wird hierbei die „CURIE-Temperatur" genannt (in Analogie zu dem CURIE-Punkt, der das Verschwinden des Ferromagnetismus charakterisiert); die Umwandlung selbst aber wird als eine Umwandlung „zweiter Art" bezeichnet.

Die Tendenz zu einem regelmäßigen Wechsel der Atome A und B auf den Knoten des von ihnen gebildeten Gitters rührt daher, daß bei einer Umschließung der Atome der einen Art durch Atome der anderen Art die potentielle Energie des gesamten Systems den kleinsten Wert erlangt,

---

[1]) Beta-Messing (CuZn) hat einen analogen Aufbau, mit dem Unterschied, daß jedes Atom der einen Sorte nicht von sechs, sondern von acht Atomen der anderen Sorte umgeben ist.

ähnlich wie es bei den Ionenkristallen der Fall ist. Im letzteren Falle wird diese Tendenz zum regelmäßigen Wechsel dadurch hervorgerufen, daß sich ungleichnamige Ionen anziehen, gleichnamige sich dagegen abstoßen, und im ersteren Falle dadurch, daß die Atome verschiedener Sorten (A, B) sich stärker anziehen als Atome ein und derselben Sorte. Als quantitatives Maß für diese Tendenz kann die Größe

$$U = \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB} \tag{1}$$

dienen, wobei die Größen U_{AA}, U_{BB} und U_{AB} die wechselseitige potentielle Energie zweier Atome der entsprechenden Sorten darstellen, die auf benachbarten Gitterplätzen des Kristalls (in ein und derselben Entfernung δ voneinander) angeordnet sind. Die Größe U werden wir in Zukunft als positiv betrachten.

Wir bemerken folgendes: Während die Wechselwirkungskräfte zwischen Ionen bei Zunahme der Entfernung relativ langsam abfallen, so daß bei einer Berechnung der Energie eines heteropolaren Gitters nicht nur die nächstliegenden Nachbarn eines jedes Atoms zu berücksichtigen sind, sondern auch die entfernteren Ionen, sowohl gleichen, als auch entgegengesetzten Vorzeichens, kann man sich bei intermetallischen Legierungen, die aus neutralen Atomen (genauer: aus Ionen, die in eine aus freien Elektronen gebildete Flüssigkeit getaucht sind) bestehen, auf die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den nächstliegenden Atomen beschränken.

Wie schon oben gezeigt wurde, wird die Tendenz zu einer geregelten Anordnung, die sich auf das Prinzip des regelmäßigen Wechsels gründet, bei einer intermetallischen Legierung der Art AB nur bei niedrigen Temperaturen wirksam, wo die Anordnung der Atome gemäß der Bedingung des Minimums der potentiellen Energie erfolgt. Bei höheren Temperaturen muß man nicht nur die Energie des Kristalls berücksichtigen, sondern auch seine Entropie, die eine Tendenz zur Vergrößerung bei Verringerung der Ordnung in der Reihenfolge der Atome beider Sorten hat. In einem heteropolaren Gitter des NaCl-Typs ist eine derartige Störung auch bei Temperaturen, die die Schmelztemperatur wesentlich übersteigen, praktisch nicht möglich, da die damit verbundene Energiezunahme (die durch das Auftreten von Nachbarn desselben Vorzeichens bei einzelnen Ionen hervorgerufen wird) außerordentlich groß im Vergleich zu kT ist. In der Mehrzahl der intermetallischen Legierungen jedoch ist der Austausch zweier Atome verschiedener Sorte von einer Energiezunahme in derselben Größenordnung begleitet, wie die mittlere Energie der Wärmebewegung bei relativ niedrigen Temperaturen. Der Austausch kann deshalb bei Temperaturen, die noch weit von der Schmelztemperatur entfernt liegen, vonstatten gehen[1].

Wenn die Koordinationszahl des Gitters (d. h. die Anzahl der anliegenden Nachbarn um jedes Atom) gleich z ist, so vergrößert sich beim Austausch

[1]) Ein solcher Austausch kann praktisch durch einen direkten „Platzwechsel" nach HEVESY realisiert werden, ebenso auch indirekt durch Diffusionsmischung bei einer Bewegung der Atome über Zwischengitterplätze oder Gitterleerstellen.

zweier benachbarter Atome A und B die Kristallenergie, wie leicht zu sehen ist, um

$$W = 2(z - 1)U. \tag{1a}$$

Dabei ist U durch Formel (1) bestimmt (wobei man voraussetzt, daß die Anordnung aller übrigen Atome regelmäßig bleibt). In dem Maße jedoch, wie die Zahl solcher unregelmäßig vertauschter Atome zunimmt, verringert sich die Energie, die für die Vertauschung eines jeden folgenden Paares notwendig ist, wobei sie gleich Null wird, wenn die Anzahl der Atome, die auf „fremden" Plätzen sitzen, gleich der Anzahl der Atome ist, die auf „eigenen" Plätzen sitzen. Strenggenommen verliert hierbei die Vorstellung von eigenen und fremden Plätzen jeglichen Sinn. Wenn nach einem solchen Maximum der Unordnung die B-Atome allmählich anfangen, Plätze einzunehmen, die früher den A-Atomen gehörten, und die A-Atome Plätze, die früher von B-Atomen eingenommen wurden, so erhält der Kristall seinen geordneten Aufbau unter Vertauschung der A- und B-Atome wieder.

Wir wollen die Plätze im Gitter AB, die anfangs von den A-Atomen eingenommen wurden, gerade nennen und die, die von den B-Atomen eingenommen wurden, ungerade. Wir bezeichnen die Anzahl der A-Atome, die sich auf geraden Gitterplätzen befinden, mit N_1 und die Anzahl der A-Atome, die auf ungerade Gitterplätze übergewechselt sind, mit N_2. Diese Zahlen müssen entsprechend gleich der Anzahl der B-Atome, die auf ungeraden Gitterplätzen geblieben sind, und der Anzahl der B-Atome, die auf gerade Gitterplätze übergewechselt sind, sein[1]). Das Verhältnis

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N}, \tag{1b}$$

wobei $N = N_1 + N_2$ die Gesamtsumme der Atome jeder Sorte ist, kann hierbei als Maß für den G r a d d e r O r d n u n g in der Atomanordnung dienen. Übrigens wäre es zu diesem Zweck richtiger, das Quadrat der Größe ξ zu benutzen, da dieses beim Übergang der Atome von den geraden Gitterplätzen auf ungerade und von ungeraden Gitterplätzen auf gerade (siehe den folgenden Paragraphen) das Vorzeichen nicht wechselt.

Die Vergrößerung der Kristallgitterenergie, die mit einer Abnahme des Ordnungsgrades ξ von $1 (N_2 = 0)$ auf einen gegebenen Wert verbunden ist, kann nach einer Formel von BRAGG und WILLIAMS berechnet werden[2]). Dabei geht man von der Voraussetzung aus, daß die Zunahme der Kristallenergie beim Übergang zweier Atome A und B aus der richtigen in die falsche Lage proportional dem jeweiligen Ordnungsgrad ξ ist. Diese Zunahme ist gleich

$$\Delta E = W \cdot \xi, \tag{2}$$

wobei W nach der Formel (1a) bestimmt wird.

---

[1]) Es wird vorausgesetzt, daß alle Gitterplätze besetzt sind, d. h., daß keine Gitterleerstellen vorhanden sind.

[2]) W. L. BRAGG and E. J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. A, **145**, 699, 1934.

Für das erste „Auswechselungs"-Paar ist sie gleich W, für das letzte bei N_2 solchen Paaren $W \frac{N_1 - N_2}{N} = W \frac{N - 2N_2}{N} = W\left(1 - 2\frac{N_2}{N}\right)$.
Summieren wir diese Werte auf, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für den Energiezuwachs des Kristalls:

$$E = N_2\left(1 - \frac{N_2}{N}\right) W = \frac{N_1 N_2}{N} W. \tag{3}$$

Dieses Ergebnis kann man etwas exakter erhalten, wenn man von der weniger willkürlichen Voraussetzung ausgeht, daß die Anwesenheit eines A- oder B-Atoms auf einem geraden oder ungeraden Gitterplatz nicht auf die Verteilung der Atome auf den umgebenden geraden oder ungeraden Gitterplätzen einwirkt, sondern daß diese stets durch den Ordnungsgrad ξ bestimmt wird.

Unter diesen Bedingungen ist im Falle eines A-Atoms, das sich auf einem geraden Gitterplatz befindet, die Anzahl der andersartigen Nachbarn im Durchschnitt gleich zN_1/N, aber die Anzahl der gleichartigen zN_2/N, was bei insgesamt N_1 A-Atomen auf geraden Gitterplätzen einer Erhöhung ihrer Energie gegenüber den umgebenden Atomen um

$$(U_{AA} - U_{AB}) z \frac{N_2 N_1}{N}$$

entspricht.

Durch die gleiche Formel wird auch die Vergrößerung der Energie der A-Atome, die sich auf ungeraden Gitterplätzen befinden, ausgedrückt. Multipliziert man den vorhergehenden Ausdruck mit 2, addiert man ihn zu dem analogen Ausdruck für die Erhöhung der Energie der B-Atome den man erhält, wenn man U_{AA} durch U_{BB} ersetzt, und teilt man schließlich das Ergebnis durch 2 (da jedes Atom in der entsprechenden Summe nur einmal vorkommen darf), so erhält man für den Energiezuwachs des Kristalls den Ausdruck

$$E = 2Uz \frac{N_2 N_1}{N}, \tag{3a}$$

der sich von (3) dadurch unterscheidet, daß der Koeffizient $W = 2(z-1)U$ durch $2zU$ ersetzt ist, der aber genau in gleicher Weise vom Ordnungsgrad ξ abhängt. Da nach der Definition von ξ

$$N_1 = \frac{1}{2} N(1 + \xi), \qquad N_2 = \frac{1}{2} N(1 - \xi)$$

gilt, so ist

$$N_1 N_2 = \frac{N^2}{4}(1 - \xi^2)$$

und folglich gemäß (3)

$$E = \frac{1}{4} NW(1 - \xi^2). \tag{3b}$$

Da der Wechsel von N_2 Atompaaren (A, B) von richtigen auf falsche Plätze auf

$$\frac{N!}{N_1!\,N_2!}$$

Arten erfolgen kann, die der verschiedenen Wahl der N_2 ungeraden Plätze durch die A-Atome und den dadurch frei gewordenen N_2 geraden Plätzen für B-Atome entsprechen, so ist damit eine Erhöhung der Entropie um

$$S = k[\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!] \tag{4}$$

verbunden.

Bilden wir jetzt den Ausdruck für die freie Energie des Kristalls[1])

$$F = E - TS,$$

und suchen dessen Minimum in Abhängigkeit von N_1 und N_2 mit der Nebenbedingung $N_1 + N_2 = N$, so erhalten wir gemäß (3) und (4):

$$\frac{N_1}{N} W + kT \ln N_2 = \frac{N_2}{N} W + kT \ln N_1,$$

d. h.

$$\frac{N_1 - N_2}{N} W = kT \ln \frac{N_1}{N_2}$$

oder

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{W\xi}{kT}}. \tag{5}$$

Wir stellen fest, daß diese Beziehung direkt das BOLTZMANNsche Prinzip darstellt, da das Verhältnis N_2/N_1 gleich ist dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeit P_2 dafür, daß (bei einem gegebenen Ordnungsgrad) zwei beliebige Atome sich in falschen (ausgewechselten) Lagen befinden, zur Wahrscheinlichkeit P_1 dafür, daß sie sich auf richtigen (eigenen) Plätzen befinden. Die Größe $W \cdot \xi$ ist nach unserer oben gemachten Voraussetzung gleich der Differenz der potentiellen Energie für diese beiden Konfigurationen.

Da

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N} = \frac{1 - \frac{N_2}{N_1}}{1 + \frac{N_2}{N_1}}$$

ist, folgt hieraus

$$\xi = \frac{1 - e^{-\frac{W\xi}{kT}}}{1 + e^{-\frac{W\xi}{kT}}} = \frac{e^{\frac{W\xi}{2kT}} - e^{-\frac{W\xi}{2kT}}}{e^{\frac{W\xi}{2kT}} + e^{-\frac{W\xi}{2kT}}},$$

d. h.

$$\xi = \operatorname{Tang} \frac{W\xi}{2kT}. \tag{5a}$$

Diese Gleichung wurde zum ersten Mal von BRAGG und WILLIAMS erhalten, sie bestimmt den Ordnungsgrad bezüglich der Verteilung der

[1]) Oder richtiger des Anteils von ihr, der von der Verringerung des Ordnungsgrades der Atome bezüglich ihrer Reihenfolge herrührt, ohne Berücksichtigung der sich daraus ergebenden Änderungen in ihrer Schwingungsbewegung.

Kristallatome AB auf den Gitterplätzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Da die Funktion $\mathfrak{Tang}\, \alpha \xi$, wobei $\alpha = \frac{W}{2kT}$ ist, bei steigendem ξ sich asymptotisch dem Wert 1 nähert und die Anfangsneigung der Tangente an die von der Funktion dargestellte Kurve (im Punkt $\xi = 0$) gleich α ist, besitzt die Gleichung (5a) unter der Bedingung $\alpha \geqslant 1$, d. h. $T \leqslant T_0$, wobei

$$T_0 = \frac{W}{2k} \tag{5b}$$

ist, eine von Null verschiedene Lösung.

Diese Temperatur T_0 wird „kritische Temperatur für die Ordnung der Legierung" oder „CURIE-Punkt" genannt (in Analogie zum ferromagnetischen CURIE-Punkt, der das Verschwinden des spontanen Magnetismus charakterisiert, dessen Rolle im vorliegenden Fall der Ordnungsgrad spielt). Die Abhängigkeit der Größe ξ von der Temperatur T wird graphisch durch die ausgezogene Kurve in Abb. 6 dargestellt. Im Punkte $T = T_0$ verläuft die Tangente an diese Kurve vertikal, was einer außerordentlich schnellen Abnahme des Ordnungsgrades im Kristall bei Annäherung an den CURIE-Punkt entspricht.

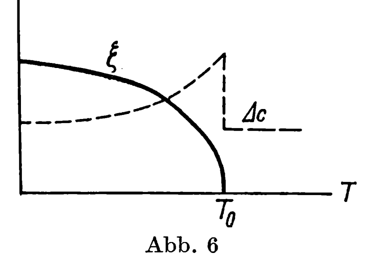


Abb. 6

Die Abhängigkeit der Größe ξ von T in der Nähe dieses Punktes kann man in einer vereinfachten Form aus der transzendenten Gleichung (5a) erhalten, wenn man angesichts der Kleinheit von ξ den hyperbolischen Tangens in eine Reihe nach der Formel

$$\mathfrak{Tang}\, \alpha \xi = \alpha \xi \left[1 - \frac{1}{3} (\alpha \xi)^2\right]$$

entwickelt, wobei man die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt. Indem man diesen Ausdruck dem Wert ξ gleichsetzt, erhält man nach Kürzung

$$\xi^2 = \frac{3}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right),$$

oder, da der Koeffizient $\alpha = \frac{W}{2kT} = \frac{T_0}{T}$ nahezu gleich 1 ist,

$$\xi^2 = 3\, \frac{T_0 - T}{T_0}. \tag{6}$$

Diese Formel stellt die Gleichung einer Parabel mit der Achse in Richtung der negativen T-Achse und dem Maximum im Punkte $T = T_0$ dar.

Die schnelle Abnahme des Ordnungsgrades in der Nähe des CURIE-Punktes ist mit einer schnellen Zunahme der spezifischen Wärme verbunden. Der zusätzliche Anteil der spezifischen Wärme, der mit der Zunahme der Un-

ordnung in der Verteilung der A- und B-Atome auf den Gitterplätzen verbunden ist, kann durch die Formel

$$\varDelta c = T \frac{dS}{dT}$$

dargestellt werden, wobei S die durch Formel (4) bestimmte Entropie ist. Da $dS = -k \ln N_1 \, dN_1 - k \ln N_2 \, dN_2 = -k (\ln N_1 - \ln N_2) \frac{N}{2} \, d\xi = -\frac{Nk}{2} \ln \frac{N_1}{N_2} d\xi$ ist, gilt gemäß (5)

$$\varDelta c = -\frac{NW}{2} \frac{\xi \, d\xi}{dT},$$

was nach (3b) mit $\frac{dE}{dT}$, d. h. mit der Geschwindigkeit des Anstiegs der Energie bei Erhöhung der Temperatur, übereinstimmt, wie es schließlich auch zu erwarten war[1]).

Setzen wir in (3b) vor dem Differenzieren den Näherungsausdruck für ξ^2 aus (6) ein, so erhalten wir

$$(\varDelta c)_0 = \frac{3NW}{4T_0},$$

oder, da $T_0 = \frac{W}{2k}$ ist,

$$(\varDelta c)_0 = \frac{3}{2} kN = \frac{3}{2} R. \tag{6a}$$

Somit steigt die zusätzliche spezifische Wärme, die der Ordnungsverringerung in der Legierung entspricht, bei Annäherung an den CURIE-Punkt anfangs langsam, dann aber schneller und schneller, wobei sie dem Grenzwert $\frac{3}{2} R$ (R ist die „Gaskonstante“ für die Gesamtheit der N Teilchen) zustrebt und danach sprungartig auf Null abfällt. Dieses anomale Verhalten der spezifischen Wärme von Legierungen, das durch die punktierte Kurve in Abb. 6 dargestellt ist, wurde von BRAGG und WILLIAMS ebenfalls auf die bereits oben dargelegte Theorie der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades in binären Legierungen zurückgeführt[2]).

[1]) Aus der Definition der freien Energie $F = E - TS$ als Funktion der Temperatur und des Volumens folgt

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S$$

oder, da $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$ ist,

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} = c_v.$$

Man differenziert hier bei konstantem Volumen. Ersetzen wir F durch das thermodynamische Potential Φ, so erhalten wir auf analoge Weise

$$\frac{\partial E}{\partial T} + p \frac{\partial V}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} = c_p.$$

[2]) Das Vorhandensein einer Ordnung zeigt sich direkt in der röntgenographischen Analyse in Form sogenannter „Überstrukturlinien“.

Es ist zu bemerken, daß diese Theorie nur qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Das Maximum der spezifischen Wärme in der Nähe des CURIE-Punktes ist in der Regel weitaus schärfer als bei der theoretischen Kurve (Abb. 6 oder 7, Kurve *b*) und wird durch die ausgezogene Kurve in Abb. 7 (Kurve *a*) mit einer überaus starken Neigung, bisweilen scheinbar bis $c = \infty$, dargestellt, die von einem noch steileren Abfall bis auf einen etwas erhöhten Wert, der dann nur allmählich für $T > T_0$ gegen Null geht, gefolgt wird.

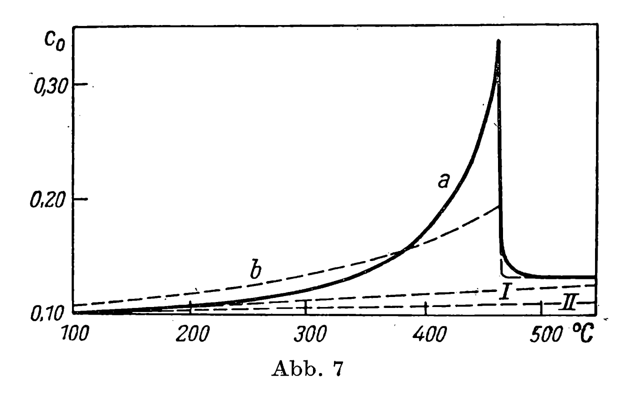


Abb. 7

Zum Vergleich wurde in die Zeichnung die theoretische Kurve *I* eingezeichnet, die den normalen Verlauf der spezifischen Wärme im betrachteten Bereich für reine Metalle wiedergibt.

§ 2. Die Fern- und Nahordnung

Die erwähnte Differenz zwischen dem Versuch und der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie erklärt sich dadurch, daß die der Theorie zugrunde gelegte Proportionalität der Unordnungsenergie (d. h. der Energie für den Austausch zweier richtig angeordneter Atome) mit dem Ordnungsgrad ξ (d. h. der Zahl der noch nicht ausgewechselten Paare) nicht exakt erfüllt ist. Die oben angeführte Begründung für diese Annahme ist nicht überzeugend, da sie die Tatsache nicht berücksichtigt, daß die relative Verteilung der in Wechselwirkung stehenden, d. h. der benachbarten Atome mehr oder weniger regelmäßig sein kann auch bei völliger Unregelmäßigkeit ihrer absoluten Verteilung auf den Gitterplätzen.

Hierbei versteht man unter einer „mehr oder weniger regelmäßigen" Anordnung der Atome das Vorherrschen der *B*-Atome rings um die *A*-Atome oder das der *A*-Atome rings um die *B*-Atome, unabhängig davon, ob das Zentralatom richtig oder falsch im früheren Sinne des Wortes angeordnet ist, d. h., ob es sich auf einem „eigenen" (geraden für *A* und ungeraden für *B*) oder auf einem „fremden" Gitterplatz befindet. Die Ordnung im vorher betrachteten Sinne, die durch die Anordnung der *A*- und *B*-Atome nicht relativ zueinander, sondern relativ zu den Gitterplätzen und durch die Verteilung auf „eigene" (gerade) und auf „fremde" (ungerade) Plätze, gemessen an der Ausgangsverteilung der Atome im vollkommen geordneten Zustand, charakterisiert ist, wird in der Regel als eine „Ordnung auf große Ent-

fernungen“ oder einfach als Fernordnung[1]) bezeichnet. Die Ordnung in der relativen Anordnung der benachbarten Atome im Sinne eines Vorherrschens der ungleichnamigen über die gleichnamigen Nachbarn wird als eine „Ordnung auf kleine Entfernungen“ bezeichnet, als „lokale“ oder als Nahordnung[2]). Der Fernordnungsgrad wird durch die Beziehung (1b) bestimmt. Der Grad der Nahordnung η wird in einer 50%igen binären Legierung definiert als das Verhältnis des Mittelwertes der Differenz zwischen der Anzahl der ungleichnamigen Nachbarn z' und der gleichnamigen z'' zur Gesamtsumme der Zahl der Nachbarn $z = z' + z''$ (die gleich der Koordinationszahl des Kristallgitters ist):

$$\eta = \frac{z' - z''}{z' + z''} = \frac{z' - z''}{z}. \tag{7}$$

Ist der Nahordnungsgrad gleich 1, so sind alle A-Atome entweder nur auf geraden oder nur auf ungeraden Gitterplätzen angeordnet, während alle B-Atome umgekehrt im ersten Falle nur auf ungeraden und im zweiten Fall nur auf geraden Gitterplätzen angeordnet sind. Dieser Verteilung entspricht ein Fernordnungsgrad ξ gleich 1 oder -1. Wir bemerken also, daß ξ-Werte mit entgegengesetztem Vorzeichen einander äquivalente Fernordnungsgrade charakterisieren. Von diesem Standpunkt aus wäre die Fernordnung durch den Absolutwert oder durch das Quadrat des Parameters ξ zu bestimmen.

Es läßt sich leicht zeigen, daß nicht nur im Grenzfall $\xi = +1$, sondern auch bei kleinen Störungen der Fernordnung die Größe ξ^2 mit dem Nahordnungsgrad (7) übereinstimmt. Jedoch fällt bei weiterer Verringerung der Ordnung der Nahordnungsgrad η langsamer als ξ^2, wobei er einen endlichen Wert sowohl im CURIE-Punkt als auch darüber hinaus beibehält und theoretisch erst bei $T = \infty$ gegen Null geht.

Die Gleichung $\xi = 0$, d. h. eine völlig ungeordnete Verteilung der A- und B-Atome auf die „geraden“ und „ungeraden“ Gitterplätze (die im Ausgangszustand des Kristalls jeweils den ersten und den zweiten zugehörten), widerspricht in keiner Hinsicht der Möglichkeit, daß die B-Atome in der Umgebung der A-Atome vorherrschen (sowohl solcher A-Atome, die „richtig“, d. h. auf ihrem ursprünglichen Gitterplatz, angeordnet sind, als auch solcher, die sich auf einem ursprünglich fremden Gitterplatz befinden, der im Ausgangszustand also einem B-Atom gehörte). Bei Erhöhung der Temperatur wird der Grad dieses Vorherrschens, d. h. der Nahordnungsgrad, monoton und schwach fallen.

Die Abhängigkeit der Größe η von der Temperatur T kann man in grober Annäherung folgendermaßen erhalten. Wir wollen zunächst nur die A-Atome mit allen z Atomen, die jedes von ihnen umgeben, betrachten. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein B-Atom Nachbar des betrachteten A-Atoms

---

[1]) „Long distance order“ bei den englischen Autoren.

[2]) Diese Definition der Nahordnung wurde von BETHE eingeführt (H. BETHE, Proc. Roy. Soc., A, **150**, 552, 1935).

ist, bezeichnen wir mit p'_A. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein anderes A-Atom sich als ihm benachbart erweist, mit p''_A. Die zugehörigen Werte der potentiellen Energie bezeichnen wir mit U'_A und U''_A. Nach dem BOLTZMANN-Prinzip gilt:

$$\frac{p''_A}{p'_A} = \frac{e^{-\frac{U''_A}{kT}}}{e^{-\frac{U'_A}{kT}}} = e^{-\frac{U''_A - U'_A}{kT}}.$$

Wenn man bei der Bestimmung der Energie U'_A und U''_A nur die Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Zentralatom A und seinen Nachbarn (B oder A), aber nicht die Wechselwirkungen dieser Nachbarn untereinander und mit entfernteren Atomen berücksichtigt (was offensichtlich eine grobe Vereinfachung des Problems ist), so kann man

$$U'_A = U_{AB}, \qquad U''_A = U_{AA}$$

und folglich

$$\frac{p''_A}{p'_A} = e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}$$

setzen. Analog erhalten wir die Beziehung

$$\frac{p''_B}{p'_B} = e^{-\frac{U_{BB} - U_{AB}}{kT}},$$

die die wahrscheinliche Umgebung eines B-Atoms charakterisiert.

Indem man das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit p''/p' mit dem der Anzahl der ungleichnamigen Nachbarn um ein derartiges Zentralatom gleichsetzt, erhält man für den Nahordnungsgrad bezüglich der A-Atome den Ausdruck

$$\eta_A = \frac{1 - e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}}{1 + e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}} = \mathfrak{Tang}\, \frac{U_{AA} - U_{AB}}{2kT} \tag{8}$$

und für den Nahordnungsgrad bezüglich der B-Atome den analogen, zahlenmäßig jedoch im allgemeinen von diesem verschiedenen Ausdruck

$$\eta_B = \mathfrak{Tang}\, \frac{U_{BB} - U_{AB}}{2kT}. \tag{8a}$$

Sie stimmen miteinander nur in dem Spezialfall $U_{AA} = U_{BB}$ überein, wobei sie in

$$\eta = \mathfrak{Tang}\, \frac{U}{2kT} \tag{8b}$$

übergehen mit

$$U = \frac{1}{2}\,(U_{AA} + U_{BB}) - U_{AB}.$$

Natürlich wäre zu erwarten, daß der Nahordnungsgrad bezüglich der Atome beider Arten stets gleich sein muß, wobei er auch im allgemeinen Fall $U_{AA} \neq U_{BB}$ durch ein und denselben Parameter U (und nicht durch die beiden verschiedenen Parameter $U_{AA} - U_{AB}$ und $U_{BB} - U_{AB}$) bestimmt wird nach einer Formel, die eine Präzisierung der Formel (8b) darstellt.

Die Ableitung dieses genaueren Ausdrucks für den Nahordnungsgrad als Funktion der Temperatur erweist sich jedoch als äußerst schwierig. Eigentlich ist dieses Problem bis jetzt noch nicht zufriedenstellend gelöst worden, obwohl eine Reihe interessanter und mehr oder weniger gelungener Versuche von BETHE, PEIERLS, KIRKWOOD und anderen[1]) vorliegen.

Eine einfache und präzise Lösung gestattet dieses Problem nur bei kettenförmiger Anordnung der Atome, die gewissermaßen einen eindimensionalen Kristall darstellen.

Wir wollen uns bei dieser Frage, die nicht von physikalischem Interesse ist, nicht aufhalten, sondern wir betrachten die Nah- und Fernordnung im dreidimensionalen Kristall für zwei spezielle Grenzfälle: a) den Fall niedriger Temperaturen, wenn der Ordnungsgrad nahe an 1 liegt, und b) den Fall hoher Temperaturen, wenn die Fernordnung gleich Null ist.

Da die Unordnungsenergie E durch die Wechselwirkung nur allein der benachbarten Atome hervorgerufen wird, hängt sie nicht von der Fernordnung ξ, wie dies in der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie angenommen wurde, sondern von der Nahordnung η ab. Da nach der Definition dieser Größe die Anzahl der ungleichnamigen Nachbarn im Mittel gleich

$$z' = \frac{1}{2} z(1 + \eta)$$

und die der gleichnamigen gleich

$$z'' = \frac{1}{2} z(1 - \eta)$$

ist, so erhält man für die Energie E den Ausdruck

$$E = \frac{1}{2} N[(U_{AA} - U_{AB})z'' + (U_{BB} - U_{AB})z''],$$

wobei N die Anzahl der Atome einer Sorte ist (die mit der Anzahl der Atome der anderen Sorte übereinstimmt), d. h., es wird

$$E = \frac{1}{2} NUz(1 - \eta). \tag{9}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem Ausdruck (3b) der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie und erinnert man sich, daß $W = 2Uz$ ist, so sieht man, daß beide Ausdrücke übereinstimmen, wenn man

$$\eta = \xi^2 \tag{9a}$$

setzt, wie bereits früher erwähnt wurde.

---

[1]) H. BETHE, loc. cit.; R. PEIERLS, Proc. Cambr. Phil. Soc. **32**, 471, 1936; J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. **6**, 70, 1938.

Die Zunahme der Entropie, die mit der Störung der Ordnung verknüpft ist, kann, wenn die Störung nicht groß ist, nach Formel (4) als Funktion der Fernordnung bestimmt werden, da die verschiedenen Arten des Überwechselns von Atomen aus eigenen auf fremde Plätze praktisch mit ein und derselben Energiezunahme verbunden sind. Setzen wir also a priori η und ξ^2 einander gleich, so kommen wir, indem wir von der Minimumbedingung der freien Energie

$$F = E(\eta) - TS(\xi)$$

ausgehen, zu dem früheren Resultat (5a) für die Abhängigkeit der Größe ξ von T (bei $\xi \approx 1$). Die Abhängigkeit der Größe η von T erhält man durch Einsetzen von $\sqrt{\eta}$ für ξ. Hierbei erhalten wir $\eta \approx 1 - 2\Delta$, wenn $\xi = 1 - \Delta$ ist. Im entgegengesetzten Grenzfalle sehr hoher Temperaturen, bei denen $\xi = 0$ ist, kann der Nahordnungsgrad nach der Formel (8b) bestimmt werden, da es in diesem Falle nicht notwendig ist, zu unterscheiden, ob sich ein A- oder B-Atom auf einem eigenen oder einem fremden Platz befindet. Unter diesen Bedingungen kann man das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit für ungleichnamige und gleichnamige Nachbarn durch die Näherungsformel

$$\frac{p''}{p'} = e^{-\frac{U}{kT}}$$

ausdrücken, wobei U der Mittelwert der Differenz $U_{AA} - U_{AB}$ und $U_{BB} - U_{AB}$ ist. Aus dieser Formel folgt dann wieder die Formel (8b).

Der Begriff der Nahordnung ist nicht nur als physikalisch mit dem Begriff der Fernordnung zusammenhängend zu betrachten, insbesondere bei hohen Fernordnungsgraden, sondern als eine Erweiterung des Begriffs der Fernordnung durch Anwendung dieses Begriffs nicht auf den gesamten Kristall, sondern nur auf einen mehr oder weniger begrenzten Teil desselben. Hierbei ist der Ausdruck „Fern-“ natürlich in etwas eingeschränktem Sinne zu verstehen, je nach der Größe der Entfernungen, für die der Ordnungsgrad in der Reihenfolge der Atome verschiedener Arten dem Betrag und dem Vorzeichen nach mehr oder weniger konstant bleibt. Ordnungsgrade, die sich (bei einheitlicher Verteilung der Gitterstellen auf gerade und ungerade im ganzen Kristall) nur im Vorzeichen unterscheiden, wollen wir als äquivalent zählen.

Unter diesen Bedingungen ist eine Unterscheidung von Fern- und Nahordnung unzweckmäßig, und wir können einfach vom Ordnungsgrad ξ als von einer gewissen Funktion der Koordinaten x, y, z sprechen, die verschiedene Werte im Intervall von $+1$ bis -1 annehmen kann.

Zur Bestimmung dieser Funktion müssen wir folgendermaßen vorgehen. Man betrachtet einen vorgegebenen Punkt als den Mittelpunkt einer Kugel (oder eines Würfels) mit einem Radius (oder einer Kantenlänge) L, der ein Mehrfaches der Gitterkonstanten a beträgt, aber klein gegenüber makroskopischen Maßstäben ist, so daß man die im vorigen Paragraphen eingeführte allgemeine Definition des Fernordnungsgrades nach Formel (2) für das Kristallvolumen, das im Innern dieser Kugel (oder dieses Würfels) ein-

geschlossen ist, benutzen kann. Hierbei können sich die A-Atome hauptsächlich auf ungeraden Plätzen und die B-Atome auf geraden Plätzen (bei gleichartiger Festlegung der Benennungen „gerade“ und „ungerade“ im gesamten Kristall) befinden. Wir wollen den so definierten Grad der „Fern-“ Ordnung in der „Umgebung“ eines gegebenen Punktes als eine im allgemeinen stetige Funktion der Koordinaten des Punktes behandeln.

Eine solche Definition des Ordnungsgrades erweist sich als besonders geeignet und zweckmäßig z. B. im Falle eines ungleichmäßig erwärmten Kristalls, da man den Ordnungsgrad in jedem makroskopisch kleinen, aber mikroskopisch großen Volumenelement als Funktion der Temperatur dieses Volumens (oder seines Zentralpunktes) darstellen kann.

In dem Falle jedoch, wo der gesamte Kristall makroskopisch gleichen Bedingungen unterworfen ist, muß man den mittleren Wert für den Ordnungsgrad des gesamten Kristalls $\bar{\xi}$ von dem lokalen Wert $\xi\,(x, y, z)$ unterscheiden. Letzterer darf sich hierbei von einem Punkt zum anderen nicht zu stark verändern, da anderenfalls seine obige Definition ihren Sinn verliert. Übrigens muß die Funktion $\xi(x, y, z)$ nicht unbedingt für den gesamten Kristall stetig sein; es ist auch eine „stückweise stetige“ Funktion zulässig, d. h. eine Funktion, die innerhalb hinreichend großer Gebiete stetig ist, aber an den Grenzen zu benachbarten Gebieten Sprünge aufweist.

Die Differenz $\xi - \bar{\xi} = \Delta\xi$ zwischen dem lokalen und dem mittleren Wert der Ordnung wollen wir als die Fluktuation des letzteren bezeichnen. Der mittlere Wert des Quadrats dieser Fluktuation für den gesamten Kristall $\overline{(\Delta\xi)^2}$ bildet ebenso (wenn nicht mehr) wie der Mittelwert $\bar{\xi}$ eine wesentliche Charakteristik des Kristalls. Oberhalb des CURIE-Punktes, wo $\bar{\xi}$ zu Null wird, kann die Größe $\overline{(\Delta\xi)^2}$ mit dem früher eingeführten Nahordnungsgrad η gleichgesetzt werden. Im allgemeinen Fall kann letzterer als mittlerer Wert von ξ^2 bestimmt werden:

$$\eta = \overline{\xi^2} = (\bar{\xi})^2 + \overline{(\Delta\xi)^2}. \tag{10}$$

Liegt $|\xi|$ in der Nähe von 1, so geht diese Formel in $\eta = (\bar{\xi})^2$ über, wie wir es oben erhalten hatten, als wir noch keinen Unterschied zwischen ξ und $\bar{\xi}$ machten.

Neben $\bar{\xi}$ und $\overline{(\Delta\xi)^2}$ kann der Ordnungsgrad des gesamten Kristalls durch noch einen Parameter charakterisiert werden, und zwar durch den Mittelwert des Produktes der ξ-Werte in zwei Punkten x_i, y_i, z_i und x_k, y_k, z_k, die sich in einem gegebenen Abstand voneinander befinden (unabhängig von der absoluten Lage der beiden und von der Richtung ihrer Verbindungsgeraden). Dieser Parameter

$$\zeta(R) = \overline{\xi_i \xi_k}$$

ist ein Maß für die „Korrelation“ in der relativen Lage von Atomen verschiedener Arten, die sich in einem Abstand R voneinander befinden. Für $R = 0$ gilt $\zeta = \eta$. Mit zunehmendem R nimmt ζ ab, wobei es im Grenzfall $(R = \infty)$ gegen den Wert $(\bar{\xi})^2$ strebt.

Der Wert des Abstandes R, für den die Funktion $\zeta(R)$ einen gewissen Bruchteil, z. B. die Hälfte des Maximalwertes erreicht, kann als Maß dafür benutzt werden, inwieweit die Ordnung im Kristall eine „Fernordnung" ist. Wir wollen diese „effektive Entfernung" R durch die Gleichung

$$\zeta(R) = \frac{1}{2}\,\eta$$

definieren.

Es ist zu betonen, daß die durch diese Gleichung definierte Entfernung R wenigstens ein Mehrfaches der Gitterkonstanten betragen muß, da anderenfalls die oben gegebene Definition von ξ als Funktion der Koordinaten ihren Sinn verliert.

Bei hinreichender Nähe der Punkte i und k kann man ξ_k durch ξ_i in einer Näherungsformel

$$\xi_k = \xi_i + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_i (x_k - x_i) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)_i (y_k - y_i) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)_i (z_k - z_i) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_i (x_k - x_i)^2 + \cdots$$

ausdrücken.

Bei einer Mittelung über alle Richtungen der die Punkte i und k verbindenden Geraden verschwinden die linearen Glieder, ebenso wie die Produkte der Form $(x_k - x_i)\cdot(y_k - y_i)$. Im Ergebnis erhalten wir

$$\zeta(R) = \overline{\xi^2} + \frac{R^2}{6}\,\overline{\xi\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}\right)},$$

d. h.

$$\zeta(R) = \overline{\xi^2} + \frac{1}{6}\,R^2\,\overline{\xi \nabla^2 \xi},$$

oder, da

$$\overline{\xi \nabla^2 \xi} = \frac{1}{V}\int \xi \nabla^2 \xi \, dV = \frac{1}{V}\int [\operatorname{div}(\xi \nabla \xi) - (\nabla \xi)^2]\, dV$$

$$= -\frac{1}{V}\int (\nabla \xi)^2\, dV = -\overline{(\nabla \xi)^2}$$

ist, wird

$$\zeta(R) = \eta - \frac{1}{6}\,R^2\,\overline{(\nabla \xi)^2}. \tag{10a}$$

Daraus folgt, daß die „effektive Entfernung" der Ordnung näherungsweise aus der Gleichung

$$R^2 = 3\,\frac{\eta}{\overline{(\nabla \xi)^2}} \tag{10b}$$

bestimmt werden kann, d. h., sie wird praktisch mit dem Kehrwert des mittleren Quadrats vom Gradienten der Funktion ξ identifiziert.

Die Größen $\overline{\xi}$ oder $(\overline{\xi})^2$, $\overline{(\Delta \xi)^2} = \eta - (\overline{\xi})^2$ und $\overline{(\nabla \xi)^2}$ stellen die drei fundamentalen Parameter dar, die die Kristallstruktur (im Sinne einer mehr oder weniger regelmäßigen Verteilung der A- und B-Atome) charakterisieren. Die Energie, die Entropie und folglich auch die freie Energie des Kristalls

hängen nicht nur von $\bar{\xi}$ ab, wie dies in der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie vorausgesetzt wurde, auch nicht nur von $\bar{\xi}$ und η, wie das in der Theorie von BETHE angenommen wurde, sondern sie hängen auch von $\overline{(\nabla\xi)^2}$ ab. Letzteres wurde schon von L. LANDAU in einer Arbeit[1]) erwähnt, die der Frage der Dispersion von Röntgenstrahlen in intermetallischen Legierungen in der Nähe des CURIE-Punktes gewidmet war.

Für die Abhängigkeit der Energie (oder der freien Energie (von $\overline{(\nabla\xi)^2}$ liegt natürlich die Annahme nahe, daß sie wenigstens in der Nähe des CURIE-Punktes auf eine einfache Proportionalität zu dieser Größe führt, d. h., daß sie pro Volumeneinheit $\frac{1}{2}\gamma\overline{(\nabla\xi)^2}$ beträgt, wo γ ein positiver Koeffizient ist. Man kann dessen Größenordnung aus der Überlegung bestimmen, daß an der Grenze zweier Gebiete mit sehr unterschiedlichen ξ-Werten, z. B. $\xi = 1$ und $\xi = 0$ oder $\xi = -1$ die Größe $(\nabla\xi)^2$ einen Grenzwert der Größenordnung $1/a^2$ erreicht, wobei a die Gitterkonstante ist, welcher die Dicke der Übergangsschicht im vorliegenden Falle zustrebt. Hierbei kann man die Größe $\frac{1}{2}\gamma(\nabla\xi)^2 a \approx \frac{\gamma}{a}$ als die auf die Flächeneinheit der Oberfläche an der Sprungstelle bezogene Oberflächenenergie betrachten. Andererseits muß diese größenordnungsmäßig gleich dem Produkt aus der Energie für den Austausch zweier Atome

$$W = 2(z-1)\,U = (z-1)\,(U_{AA} + U_{BB} - 2\,U_{AB})$$

mit der Anzahl $1/a^2$ der Atome in der Flächeneinheit der Oberflächenschicht sein.

Somit folgt: $$\gamma \approx \frac{W}{a}.$$

Flächen mit einem Sprung von ξ entstehen praktisch beim Härten von Legierungen, d. h. bei deren rascher Abkühlung. Der Ordnungsprozeß, der in den verschiedenen Teilen des Kristalls nicht in gleicher Weise erfolgt, kann hierbei darauf hinauslaufen, daß in benachbarten Gebieten ξ entgegengesetzte Vorzeichen hat („Antiphasen"-Gebiete). Bei thermodynamischem Gleichgewicht fehlen solche Sprünge selbstverständlich, und die Änderung von ξ geht hinreichend langsam vonstatten. Wir bemerken, daß in diesem Fall die Energie $\gamma(\nabla\xi)^2 a^3$, die in einem von zwei Atomen eingenommenen Volumen enthalten ist, von der Größenordnung kT sein muß. Daraus folgt, daß die Änderung von ξ auf einen Abstand a, die ja gleich $(\nabla\xi)a$ ist, $\sqrt{\frac{kT}{a\gamma}}$ betragen muß, d. h., daß sie größenordnungsmäßig $\sqrt{\frac{kT}{W}}$ gleichkommt. Das bedeutet gemäß der oben gegebenen Definition der „effektiven Entfernung"

[1]) L. LANDAU, Phys. Z. Sowj. 12, 123, 1937.

der Ordnung, daß letztere sich auf einen Abstand erstreckt, der ungefähr um $\frac{W}{kT} \approx \frac{T_0}{T}$ mal größer als die Gitterkonstante a ist.

Wäre dieses Resultat ganz exakt, so müßte oberhalb des CURIE-Punktes die „effektive Entfernung" der Ordnung sich allgemein nur noch auf einen atomaren Abstand erstrecken; in Wirklichkeit wird sie hier jedoch noch wesentlich größer sein.

§ 3. Verbesserung der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie

Die dargelegten Überlegungen gestatten unter anderem, einen wesentlichen Zug der experimentellen Kurve in der Abb. 7 zu erklären, die die Abhängigkeit der anomalen spezifischen Wärme Δc von der Temperatur darstellt, nämlich daß sie eine leichte Vergrößerung der spezifischen Wärme über die CURIE-Temperatur hinaus beibehält und daß Δc erst allmählich auf Null abfällt. Dies ist offensichtlich der Aufrechterhaltung eines gewissen Nahordnungsgrades η oder, was dasselbe ist, den Fluktuationen der Ordnung ξ oberhalb der CURIE-Temperatur zuzuschreiben und der allmählichen Abnahme von η bei weiterer Zunahme der Temperatur.

Benutzt man Formel (9) und setzt in diese den Wert für η nach (8b) ein, so erhält man den folgenden Ausdruck für die „restliche" Unordnungsenergie als Funktion der Temperatur:

$$E = \frac{zUN}{e^{\frac{U}{kT}} + 1}.$$

Daraus erhält man für die entsprechende zusätzliche spezifische Wärme den Ausdruck

$$\Delta c' = \frac{zNU^2}{\left(e^{\frac{U}{kT}} + 1\right)^2} \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{kT^2} = \frac{zNU^2}{4\,kT^2} \frac{1}{\mathfrak{Cos}\,\frac{U}{2kT}} \text{ [1]},$$

der, wenigstens qualitativ, den „Ausläufer" der Kurve der spezifischen Wärme oberhalb der CURIE-Temperatur richtig beschreibt.

Es ist jedoch zu bemerken, daß wir bei einer Extrapolation der vorstehenden Formel, d. h. des Ausdrucks (8b) für den Nahordnungsgrad, in das

---

[1] Im russischen Original stehen hier folgende, offensichtlich fehlerhafte Formeln:

$$E = \frac{2\,zNU}{e^{\frac{U}{kT}} - 1}, \quad \Delta c' = \frac{2\,zUN^2}{\left(e^{\frac{U}{kT}} - 1\right)^2} \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{kT^2} = \frac{zNU^2}{kT^2} \frac{1}{\mathfrak{Sin}\,\frac{U}{2\,kT}}$$

(D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Gebiet tieferer Temperaturen nicht den geringsten Hinweis für die Existenz des CURIE-Punktes, d. h. eines Sprunges in der Ableitung dc/dT bei einer bestimmten Temperatur $T = T_0$, erhalten würden.

Indessen ist, wie schon oben hervorgehoben wurde, dieser Sprung im Versuch weitaus schärfer (im Sinne eines steileren Anstieges des Verlaufes der spezifischen Wärme und eines höheren Betrages ihres Maximalwertes), als nach der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie zu erwarten wäre. Diese Tatsache wird dadurch um so bemerkenswerter, als die BRAGG-WILLIAMSsche Theorie für die Energie einen Ausdruck gebraucht, der auf einer Extrapolation der Beziehung zwischen dem Nah- und Fernordnungsgrad, die sich strenggenommen nur auf tiefe Temperaturen bezieht, in den Bereich hoher Temperaturen beruht, wobei man den Einfluß der Temperatur auf die Nahordnung, der sich oberhalb des CURIE-Punktes bemerkbar macht, überhaupt nicht berücksichtigt.

In den Theorien von BETHE, KIRKWOOD und anderen ist dieses Hindernis durch die Anwendung eines genaueren Ausdrucks für die Entropie überwunden worden. Der Ausdruck (4) ist bei kleinen ξ nicht anwendbar, weil man in diesem Falle für die verschiedenen Möglichkeiten der Verteilung von N_2 Atomen auf „fremde“ Gitterplätze wesentlich verschiedene Werte für die Energie E erhält, je nachdem, ob gleiche oder verschiedene Atome nebeneinander angeordnet sind. Somit ist die Anzahl der Verteilungen $P(E)$, die mit einem gegebenen Wert von E zu vereinbaren sind [der durch den Nahordnungsgrad nach Formel (9) bestimmt wird], im Falle $N_2 \approx N_1$ wesentlich kleiner als $\frac{N!}{N_1!\,N_2!}$. Dementsprechend nimmt auch die Entropie ab, die durch die Formel $S = k \ln P$ definiert ist, und ihre Zunahme bei einer Verringerung des Fernordnungsgrades wird verzögert. Man kann zeigen, daß dem ein rascherer Abfall von ξ zum „Finish“, d. h. gegen den Grenzwert $\xi = 0$, entspricht.

Hierzu betrachten wir den Ausdruck für die freie Energie F als Funktion von ξ im Bereich kleiner Werte von ξ.

Nehmen wir im Ausdruck (4) der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie $N_1 = \frac{1}{2} N(1+\xi)$ und $N_2 = \frac{1}{2} N(1-\xi)$ an und benutzen wir die STIRLINGsche Formel $x! \approx \left(\frac{x}{e}\right)^x$, so erhalten wir

$$S = kN \ln 2 - \frac{kN}{2} [(1+\xi)\ln(1+\xi) + (1-\xi)\ln(1-\xi)]. \qquad (11)$$

Bei $\xi \to 0$ geht dieser Ausdruck, bis auf Größen 6. Ordnung genau, in

$$S = -\frac{kN}{2}\left(\xi^2 + \frac{1}{6}\xi^4 + \frac{1}{15}\xi^6\right) \qquad (11\,\mathrm{a})$$

über (die Konstante $kN \ln 2$ wurde hier weggelassen).

Hieraus folgt für die freie Energie in dem uns interessierenden Bereich der Ausdruck

$$F = \frac{1}{4} NW(1 - \xi^2) + N \frac{kT}{2} \left(\xi^2 + \frac{1}{6} \xi^4 + \frac{1}{15} \xi^6\right)$$
$$= \frac{1}{4} NW - N \left(\frac{W}{4} - \frac{kT}{2}\right) \xi^2 + \frac{1}{6} N \frac{kT}{2} \xi^4 + \frac{1}{15} N \frac{kT}{2} \xi^6,$$

d. h.

$$F = A + B\eta + \frac{1}{2} C\eta^2 + \frac{1}{3} D\eta^3, \tag{12}$$

wobei zur Abkürzung $\xi^2 = \eta$ gesetzt worden ist und

$$A = \frac{1}{4} NW, \quad B = N\left(-\frac{W}{4} + \frac{kT}{2}\right), \quad C = \frac{1}{3} N \frac{kT}{2}, \quad D = \frac{1}{5} N \frac{kT}{2} \tag{12a}$$

gilt. (Hier stellt η nicht den Nahordnungsgrad, sondern einen Hilfsparameter dar.)

Die oben angedeutete Abnahme des Betrages der Entropie S und der Geschwindigkeit ihrer Zunahme bei Annäherung von ξ an Null sowie die hiermit zusammenhängende genauere Bestimmung der Energie als Funktion der Fernordnung kann formal durch Annahmen über die Koeffizienten A, B, C, D in Formel (12) als Funktionen der Temperatur berücksichtigt werden. Diese Frage wurde vom rein phänomenologischen Standpunkt von L. LANDAU untersucht[1]).

Wir nehmen zunächst an, daß man in der Formel (12) wegen der vorausgesetzten Kleinheit von η das letzte Glied vernachlässigen kann (dafür ist notwendig, daß für $\eta \to 0$ der Koeffizient C einen endlichen Wert behält). Aus der Minimumbedingung für F als Funktion von η erhalten wir hierbei

$$\eta = -\frac{B}{C}, \tag{13}$$

was mit der Formel (6) des letzten Paragraphen übereinstimmt[2]), wenn die Koeffizienten B und C nach (12a) bestimmt werden.

Wenn man sich auf die Umgebung des CURIE-Punktes $T = T_0$ beschränkt und da es für das Verschwinden von η in diesem Punkte nötig ist, daß nach (13) bei $T = T_0$ der Faktor $B = 0$, aber $C > 0$ ist, so kann man sich, wenn man $B(T)$ und $C(T)$ in eine TAYLOR-Reihe nach Potenzen von $(T - T_0)$ entwickelt, auf lineare Ausdrücke beschränken und erhält

$$B = B_1(T - T_0), \quad C = C_0 + C_1(T - T_0). \tag{13a}$$

Damit die Größe η nicht nur für $T = T_0$, sondern auch für $T > T_0$ verschwindet [d. h., daß die Funktion $F(\eta)$ oberhalb T_0 kein Minimum für $\eta \neq 0$ hat], muß $B_1 > 0$ sein. Wir erhalten somit aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen Ergebnisse, die in den grundlegenden Zügen mit

[1]) L. LANDAU, Phys. Z. Sowj. 8, 113, 1935. Siehe auch L. LANDAU und E. LIFSCHIZ, Statistische Physik (Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая Физика), §§ 69, 70.

[2]) Im Grenzfall $T = T_0$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

denen übereinstimmen, die aus der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie folgen und durch die Formeln (6a) mit den sich aus ihnen ergebenden Schlußfolgerungen über den anomalen Verlauf der spezifischen Wärme dargestellt werden. Um einen steileren Anstieg der letzteren bei Annäherung an den CURIE-Punkt zu erhalten, müssen wir nach LANDAU annehmen, daß für $T = T_0$ nicht nur B, sondern auch C verschwindet, d. h., daß das Glied nullter Ordnung in der Entwicklung von $C(T)$ nach Potenzen von $T - T_0$ gleich Null ist. Unter diesen Bedingungen muß man das kubische Glied in der Formel (12) beibehalten, indem man

$$B = B_1(T - T_0), \quad C = C_1(T - T_0) \quad \text{und} \quad D = D_0 + D_1(T - T_0) \tag{13b}$$

setzt, wobei $D_0 \neq 0$ ist. Die Bedingung $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ führt in diesem Falle auf die Gleichung

$$B + C\eta + D\eta^2 = 0,$$

d. h.

$$\eta = \frac{-C \pm \sqrt{C^2 - 4BD}}{2D}. \tag{14}$$

Setzt man den Wert für η in den Ausdruck für die zweite Ableitung von F nach η ein, so erhält man

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = C + 2D\eta = \pm\sqrt{C^2 - 4BD}. \tag{14a}$$

Daraus ist ersichtlich, daß eine der Wurzeln, nämlich

$$\eta = \frac{-C + \sqrt{C^2 - 4BD}}{2D},$$

dem Minimum der freien Energie entspricht, die andere aber dem Maximum.

In unmittelbarer Nähe des CURIE-Punktes geht dieser Ausdruck in

$$\eta = +\sqrt{\frac{B_1(T_0 - T)}{D_0}} \tag{15}$$

über[1]). Da für $T < T_0$ die Größe η einen reellen Wert besitzen muß, ist in diesem Falle $B_1/D_0 > 0$, d. h. $B/D < 0$.

Wir sehen somit, daß die Größe $\eta = \xi^2$ jetzt (d. h. für $C_0 = 0$) proportional der Quadratwurzel aus $T_0 - T$ gegen Null strebt, während sie früher (d. h. für $C \neq 0$) bei Annäherung des Wertes T an T_0 proportional der Differenz $T_0 - T$ selbst auf Null abfiel.

Diese Tatsache führt zu einem wesentlich anderen Verlauf der zusätzlichen spezifischen Wärme Δc in der Nähe des CURIE-Punktes.

---

[1]) Da die Differenz $T - T_0$ von höherem Grade unendlich klein ist als $\sqrt{(T - T_0)}$.

Drückt man die Entropie S durch die freie Energie F nach der Formel $S = -\partial F/\partial T$ aus, so erhält man in der Nähe des CURIE-Punktes in erster Näherung

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} - B_1\eta$$

und folglich
$$\Delta c = T\frac{\partial S}{\partial \eta}\frac{d\eta}{dT} \approx -B_1 T_0 \frac{d\eta}{dT},$$

d. h. gemäß (15)
$$\Delta c = \frac{\text{const}}{\sqrt{T_0 - T}} \quad \left(\text{const} = \frac{(B_1)^{3/2} T_0}{2 D_0^{1/2}}\right). \tag{15a}$$

Dieses Ergebnis, das auf dem oben erwähnten Wege von L. LANDAU erhalten wurde, stimmt in einer Reihe von Fällen zufriedenstellend mit den Versuchsergebnissen überein, wenigstens im ansteigenden Teil der Kurve Δc (d. h. unterhalb T_0).

Wir bemerken, daß wir, wenn wir F in eine Reihe nach Potenzen von η bis zum Gliede n-ten Grades entwickeln und annehmen würden, daß bei $T = T_0$ die Koeffizienten aller Glieder der Reihe außer den höchsten zu Null werden, an Stelle von (15) und (15b) $\eta \sim (T_0 - T)^{1/n-1}$ und $\Delta c \sim \frac{1}{(T_0 - T)^{n-2/n-1}}$, d. h. einen noch rascheren Anstieg von Δc bei Annäherung von T an T_0, erhalten würden. Dieser ist also im Grenzfalle $n = \infty$ der Differenz $T_0 - T$ umgekehrt proportional.

Läßt man die Annahme fallen, daß B und C für $T = T_0$ verschwinden und nimmt man an, daß die Formel (12) bei größeren Werten von η bis zu $\eta = 1$ richtig bleibt, so kann man zeigen, daß die freie Energie oberhalb einer bestimmten Temperatur T^* weder ein Minimum noch ein Maximum haben wird. Dies tritt ein, wenn für $T > T^*$ der unter dem Wurzelzeichen stehende Ausdruck in (14a) negativ wird, d. h., wenn

$$D \geqslant +\frac{C^2}{4B}$$

ist.

Unter diesen Bedingungen nimmt der Ordnungsgrad η (oder $\sqrt{\eta} = \xi$) mit steigender Temperatur nicht bis auf Null ab, sondern nur bis auf einen gewissen endlichen Wert η^*, der bei $T = T^*$ erreicht wird, d. h. bei $D = D^* = \frac{C^{*2}}{4B^*}$, und der gemäß (14) gleich

$$\eta^* = -\frac{C^*}{2D^*}$$

ist.

Die einfachste Annahme bezüglich der Koeffizienten C und D, welche die vorstehenden Forderungen befriedigt und auch der Bedingung $\eta = 1$ bei $T = 0$ genügt, ist $D = -C > 0$ und $B = +B_0 T > 0$.

Der Ausdruck (12) für die freie Energie geht hierbei in

$$F = A + B_0 T\eta - \frac{1}{2} D\eta^2 + \frac{1}{3} D\eta^3 \tag{16}$$

und die Gleichung $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ in $\qquad \eta(1 - \eta) = \frac{B_0 T}{D}$ (16a)

über. Der Extremwert liegt hier bei $\eta = 1/2$. Es ist übrigens zu beachten, daß die betrachtete Gleichung zwei Wurzeln hat, deren eine, η_1, zwischen 1 und 1/2 und deren andere, $\eta_2 = 1 - \eta_1$, zwischen 0 und 1/2 liegt. Da $\partial^2 F/\partial\eta^2 = -D(1 - 2\eta)$ ist, entspricht (bei $D > 0$) nur die erste dieser beiden Wurzeln der Bedingung des stabilen Gleichgewichts (d. h. dem Minimum von F), während die zweite dem Maximum von F entspricht. Die Abhängigkeit der Größe η von T ist in Abb. 8 graphisch dargestellt; sie besitzt die Form einer Parabel mit dem Scheitel im Punkte $T = T^*$, $\eta = 1/2$, wobei der obere Zweig den Zuständen des stabilen Gleichgewichts und der untere denen des labilen Gleichgewichts entspricht.

Im betrachteten Falle wird der Übergang von einem teilweise geordneten Zustand (d. h. von einem Zustand, für den $1 \geqslant \eta \geqslant 1/2$ ist) in einen ungeordneten ($\eta = 0$) sprunghaft erfolgen und wird nicht von einer Anomalie der spezifischen Wärme (in Form einer Spitze oder eines λ-Punktes) begleitet sein, sondern von einer Absorption von latenter Wärme (ähnlich dem Schmelzen oder anderen Übergängen „erster Art"). Mit anderen Worten, die Zustände $\eta > 1/2$ und $\eta = 0$ werden sich wie zwei verschiedene Phasen (z. B. die kristalline und die flüssige Phase) ein und desselben Stoffes verhalten. Zwei derartige Phasen können sich nur dann miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wenn ihre (spezifischen) freien Energien gleich sind, d. h., wenn

$$F_1 = F(T, \bar{\eta}) = F_2(T)$$

ist, wobei $F(T, \bar{\eta})$ den Wert der Funktion (16) darstellt, wenn man in dieselbe den Gleichgewichtswert $\bar{\eta} = \eta(T)$ einsetzt, der durch die Gleichung (16a) bestimmt wird; $F_2(T)$ ist die freie Energie der ungeordneten Phase.

η
U
M
1/2
N
0
T
T_e T*

Abb. 8

Die Temperatur $T = T_e$, die durch diese Gleichung definiert wird, stellt die Temperatur für den Übergang aus der einen Phase in die andere bei der üblichen thermodynamischen Behandlung eines derartigen Überganges (als eine Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen) dar. Diese Temperatur stimmt keineswegs mit der Temperatur T^* des Abfalles von η überein, sondern sie liegt i m m e r u n t e r d i e s e r (Abb. 8). Somit ist der Grenzordnungsgrad η_e, der mit der Bedingung der thermodynamischen Stabilität der entsprechenden Phase verträglich ist, größer als der Scheitelwert $\eta^* = 1/2$. In Abb. 8 ist dieser Grenzwert durch den Punkt M markiert. Eine weitere Erhöhung der Temperatur (ohne Störung des thermodynamischen Gleichgewichts) kann nur

erfolgen, nach dem die Ordnung vollständig beseitigt worden ist, was mit einer Zunahme der Entropie um die Größe $S_2 - S_1 = Q/T_e$ verbunden ist. Hierbei stellt Q die latente Wärme des betrachteten Überganges dar.

Es ist zu bemerken, daß der Übergang aus dem geordneten in den ungeordneten Zustand im Prinzip auch bei wesentlich höheren Temperaturen als T_e stattfinden kann (die aber natürlich T^* nicht überschreiten), d. h., die geordnete Phase kann „überhitzt" werden, ähnlich wie es bei der Überhitzung einer Flüssigkeit über die Siedetemperatur der Fall ist. Zustände mit einem Ordnungsgrad, der größer als η_e ist, können jedoch nur während einer begrenzten Zeitdauer existieren, da sie thermodynamisch instabil sind. Ebenso kann die ungeordnete Phase unter die Temperatur T_e „unterkühlt" werden, was ebenfalls einem thermodynamisch instabilen Zustand entspricht. In beiden Fällen muß das System früher oder später aus dem instabilen Zustand in einen Zustand, der dem Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen entspricht, unter gleichzeitiger Abkühlung oder Erwärmung bis zur Temperatur T_e durch Absorption oder Abgabe der latenten Wärme für den Umordnungsvorgang $Q = T_e(S_2 - S_1)$ überführt werden.

Kennt man die freie Energie F als Funktion der Temperatur, so kann man die Entropie S nach der üblichen Formel

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \tag{17}$$

berechnen, indem man hierbei den Ordnungsgrad η als konstant und gleich seinem Gleichgewichtswert $\eta = \bar{\eta}(T)$, der durch die Gleichung

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$$

bestimmt wird, betrachtet.

Dasselbe Ergebnis ergibt sich, wenn man bei der Berechnung der Ableitung von F nach T den Parameter η als eine Funktion von T ansieht, die durch die letzte Gleichung bestimmt ist. Nimmt man die totale Ableitung von $F(T_{\bar{\eta}(T)})$ nach T, so ist tatsächlich

$$\frac{dF}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}}.$$

Anders verhalten sich die Dinge beim Übergang von der Entropie zu ihrer Ableitung nach der Temperatur, d. h. zur spezifischen Wärme $c = T\,\frac{dS}{dT}$. Wenn man bei der Differentiation von S nach T die Größe η als konstant ansieht, obwohl sie doch gleich dem Gleichgewichtswert $\bar{\eta}(T)$ ist, erhält man nicht den wahren Wert der spezifischen Wärme $\bar{c}$, der die Veränderung von $\bar{\eta}$ mit der Temperatur berücksichtigt, sondern einen Wert $c_{\bar{\eta}}$, der einem konstanten η entspräche und den man als einen „Normalwert" ansehen kann, der die Verringerung von η bei Erwärmung nicht berücksichtigt.

Die Differenz

$$\Delta c = \bar{c} - c_{\bar{\eta}} = T\left[\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\eta=\bar{\eta}} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\right] = T\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} \tag{17a}$$

kann man somit als die „zusätzliche" spezifische Wärme bezeichnen, die von der Änderung des Ordnungsgrades mit der Temperatur herrührt und sich in einem anomalen Verlauf der spezifischen Wärme $\bar{c}$ (während die Temperaturabhängigkeit von $c_{\bar{\eta}}$ allgemein keinerlei Anomalitäten zeigt) äußert.

Bildet man die totale Ableitung von $\partial F/\partial \eta$ nach der Temperatur bei $\eta = \bar{\eta}(T)$, so gilt

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\, \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} = 0,$$

oder, da

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\, \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$$

ist, folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in (17a) ein, so erhält man

$$\Delta c = T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{d\bar{\eta}}{dT}\right)^2. \tag{17b}$$

Da bei $\eta = \bar{\eta}$ die freie Energie F ein Minimum besitzt, muß die zweite Ableitung von F nach η bei $\eta = \bar{\eta}$ einen positiven Wert besitzen; hieraus folgt, daß die zusätzliche spezifische Wärme Δc im wesentlichen eine positive Größe darstellt, die um so größer ist, je schneller $\bar{\eta}$ mit zunehmender Temperatur T fällt, was natürlich auch zu erwarten war.

Setzt man in (17b) den Ausdruck $F = A + B\eta + \frac{1}{2} C\eta^2$ ein, wobei $B = B_1(T - T_0)$ und $C > 0$ sind, was dem Auftreten eines gewöhnlichen CURIE-Punktes und der Betrachtung einer Temperatur T in der Nähe der CURIE-Temperatur T_0 entspricht, so erhalten wir gemäß (13):

$$\Delta c \approx T_0 C \cdot \frac{B_1^2}{C^2} = T_0 \frac{B_1^2}{C},$$

was bei den Werten (12a) für B_1 und C, die aus der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie folgen, zu dem schon früher erhaltenen Ausdruck (6a) für den Sprung der spezifischen Wärme im CURIE-Punkt (d. h. beim Übergang von $T < T_0$ zu $T > T_0$) führt.

Benutzen wir jedoch den Ausdruck (16) für die freie Energie und die Gleichung (16a), so erhalten wir analog

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -D(1 - 2\bar{\eta}) \quad \text{und} \quad (1 - 2\bar{\eta}) \frac{d\bar{\eta}}{dT} = \frac{B_0}{D},$$

woraus

$$\Delta c = \frac{T}{(2\bar{\eta} - 1)} \frac{B_0^2}{D} = \frac{1}{4} B_0 \frac{T}{T^*} \frac{1}{(2\bar{\eta} - 1)}$$

folgt.

Hieraus kann man ableiten, daß bei Annäherung von T an T^* die zusätzliche spezifische Wärme Δc gegen Unendlich geht. Setzt man $\bar{\eta} = \frac{1}{2} + \mu$, so wird nach (16a) $\frac{1}{4} - \mu^2 = \frac{T}{4T^*}$, d. h. $\mu = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{T^* - T}{T^*}}$ [1]) oder $2\bar{\eta} - 1 = \sqrt{\frac{T^* - T}{T^*}}$ und folglich

$$\Delta c = \frac{1}{4} B_0 \frac{T}{\sqrt{T^*}} \frac{1}{\sqrt{T^* - T}}.$$

Somit wächst Δc bei Annäherung an den Sprungpunkt $T = T^*$ des Ordnungsgrades nach demselben Gesetz wie bei der Annäherung an den CURIE-Punkt $T = T_0$ in dem früher betrachteten Fall.

Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Temperatur T^* in Wirklichkeit gar nicht erreichbar, da der Übergang in die ungeordnete Phase bereits bei einer Temperatur $T_e < T^*$ erfolgt. Auch bei der Annäherung der Temperatur T an T_e wird jedoch ein anomaler Anstieg der spezifischen Wärme, wenn auch nicht bis ins Unendliche, so doch bis zu einem gewissen endlichen Wert, auftreten. Wir werden später sehen, daß ähnliche Erscheinungen in der Nähe des Schmelzpunktes von Kristallen (sogenanntes „Vorschmelzen") und allgemein bei allen Übergängen erster Art beobachtet werden.

§ 4. Allgemeine thermodynamische Theorie von Erscheinungen, die mit der Änderung des Ordnungsgrades zusammenhängen

Wir haben uns bisher auf die Untersuchung der Abhängigkeit des Ordnungsgrades oder der freien Energie von der Temperatur beschränkt, wobei wir einen anderen Parameter vollkommen unberücksichtigt ließen, der für die Charakteristik des Zustandes eines jeden materiellen Körpers wesentlich ist, nämlich sein spezifisches Volumen V oder den äußeren Druck p, dem er unterworfen ist.

Tatsächlich wird aber das spezifische Volumen einen ebenso wesentlichen Einfluß auf den Ordnungsgrad besitzen wie die Temperatur, da bei einer Vergrößerung der zwischenatomaren Abstände die Umordnungsenergie W, d. h. die Energie für die Umsetzung von Atomen verschiedener Art von eigenen Plätzen auf fremde, im allgemeinen abnimmt (ebenso wie es bei der Dissoziationsenergie oder der Energie für die Bildung von Gitterleerstellen der Fall ist). In den Grenzen nicht sehr großer Volumenänderungen kann man die Energie W als eine lineare Funktion des Volumens betrachten, d. h., man kann $W = W_0 - \beta(V - V_0)$ setzen, wobei V_0 das Volumen bei $T = 0$ und $p = 0$ und β ein gewisser positiver Koeffizient ist [siehe (40), Kap. I]. Unter diesen Bedingungen wird die CURIE-Temperatur mit zunehmendem Volumen nach einem linearen Gesetz abnehmen oder dem-

---

[1]) Im russischen Original fehlt hier und in den beiden folgenden Formeln der Faktor $1/\sqrt{T^*}$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

entsprechend nach einem gleichartigen Gesetz bei zunehmendem Druck zunehmen (letzteres Ergebnis erhält man aus dem vorhergehenden, wenn man von der Formel $V - V_0 = -\frac{1}{K} p$ Gebrauch macht).

Auch wenn wir die Energie W nicht explizit durch V oder durch die Koeffizienten A, B, C usw. durch Entwicklung der freien Energie F nach Potenzen von η) als Funktion des Volumens (und der Temperatur) angeben, können wir durch thermodynamische Überlegungen eine Reihe interessanter Beziehungen ableiten, die das anomale Verhalten nicht nur der spezifischen Wärme, sondern auch anderer Eigenschaften des Kristalls, die mit dem Volumen oder dem Druck zusammenhängen, wie z. B. des Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck

$$a = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

oder des Temperaturkoeffizienten des Druckes bei konstantem Volumen

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_V$$

oder schließlich des Kompressionsmoduls bei konstanter Temperatur

$$K = -V \left(\frac{dp}{dV}\right)_T,$$

in der Nähe des CURIE-Punktes kennzeichnen.

Das Zeichen für totale Ableitungen dient hier als Hinweis dafür, daß bei der Durchführung der Differentiation die Abhängigkeit der betrachteten Funktion vom Gleichgewichtsordnungsgrad $\bar{\eta}(T, V)$ oder $\bar{\eta}(T, p)$, der durch die Beziehung $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{V,\,T} = 0$ oder $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{p,\,T} = 0$ (wo $\Phi = F + pV$ das thermodynamische Potential darstellt) bestimmt wird, zu berücksichtigen ist.

Ebenso wie bei der spezifischen Wärme ist es interessant, die schon erwähnten vollständigen oder Gleichgewichtswerte der Größen $\bar{a}$ und $\bar{K}$ mit den Werten $a_{\bar{\eta}}$ und $K_{\bar{\eta}}$ zu vergleichen, die einer Änderung der Temperatur oder des Volumens bei konstantem Ordnungsgrad $\eta = \bar{\eta}$ gemäß den vorliegenden Werten von T und V (oder p) entsprechen. Die Differenzen $\bar{a} - a_{\bar{\eta}} = \Delta a$ und $\bar{K} - K_{\bar{\eta}} = \Delta K$ kann man hierbei als den Zuwachs dieser Größen ansehen, der durch die Veränderung des Ordnungsgrades bei einer Temperaturerhöhung oder einer Volumenvergrößerung hervorgerufen wird.

Betrachten wir die freie Energie F als eine bekannte Funktion von η, T und V, so können wir den Druck mit Hilfe der allgemeinen Formel

$$p = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_{T,\,\eta=\bar{\eta}}$$

ausdrücken, die für $\eta = \bar{\eta}$ denselben Gleichgewichtswert $p = \bar{p}$ liefert, wie ihn die Formel

$$p = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -\frac{\partial F}{\partial V} - \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\right)_T$$

wegen der Minimumbedingung für F, d. h. wegen $\partial F/\partial \eta = 0$, ergibt. Diese Bedingung bestimmt den Gleichgewichtsordnungsgrad η als Funktion der Temperatur und des Volumens.

Diese Gleichheit gilt jedoch nicht bezüglich der Ableitungen von p nach V oder T, es ist nämlich

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_{V,T,\eta=\bar{\eta}} \cdot \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}\right)_V .$$

Ferner gilt $$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta\, \partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = +\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}$$

und folglich [vgl. die Ableitung der Formel (17a)]

$$\Delta\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}. \tag{18}$$

Da $\partial \bar{\eta}/\partial V < 0$ und $\partial \bar{\eta}/\partial T < 0$ sowie $\partial^2 F/\partial \eta^2 > 0$ gilt, muß dieser Ausdruck eine im wesentlichen positive Größe mit einer Temperaturabhängigkeit darstellen, die bis zu einem gewissen Grade dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme analog ist.

Wir erhalten auf analoge Weise

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \cdot \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\right)^2,$$

d. h. $$\Delta K = -V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\right)^2. \tag{18a}$$

Für die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist es günstiger, von der freien Energie zum thermodynamischen Potential $\Phi(T, p, \eta)$ überzugehen. Wir haben hierbei zur Bestimmung des Gleichgewichtsordnungsgrades als Funktion der Temperatur und des Druckes die Bedingung $\Phi = \min$, d. h. $\partial\Phi/\partial\eta = 0$, und ferner

$$V = \left(\frac{d\Phi}{dp}\right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T,\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{T,\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T,\eta=\bar{\eta}}.$$

Durch Differentiation dieses Ausdruckes nach T bei $p = \text{const}$ erhalten wir wie oben

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial V}{\partial \eta}\right)_{p,T,\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T};$$

weiter ist $$\left(\frac{\partial V}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p\, \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p}$$

und folglich $$\Delta\alpha = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}. \tag{18b}$$

Formel (18a) zeigt, daß der Kompressionsmodul eine anomale Abnahme (d. h. der Kompressionskoeffizient eine anomale Zunahme) besitzt, die bei Annäherung an den CURIE-Punkt stärker wird. Da $\partial\bar{\eta}/\partial p > 0$ ist, folgt aus der Formel (18b), daß der Ausdehnungskoeffizient bei Annäherung an den CURIE-Punkt sich ebenso wie die spezifische Wärme anomal vergrößert.

Diese thermodynamischen Folgerungen stimmen mit den experimentellen Tatsachen völlig überein, wie dies z. B. aus Abb. 9 zu ersehen ist, die die Abhängigkeit des Kehrwertes des YOUNGschen Moduls und des Koeffizienten S_{11} von T für monokristallines β-Messing (CuZn) nach Versuchen von RINEHART[1]) zeigt, und auch aus der Parallelität zwischen dem Verlauf der spezifischen Wärme und dem Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe des CURIE-Punktes (jeweils entsprechend ihrer Proportionalität zum Quadrat und zur ersten Potenz von $-\partial\bar{\eta}/\partial T$). Diese Parallelität hat sogar gewisse Autoren veranlaßt, in der Anomalie der thermischen Ausdehnung die Ursache für diese Anomalie der spezifischen Wärme unter den gewöhnlichen Meßbedingungen, d. h. bei konstantem Druck, zu sehen[2]).

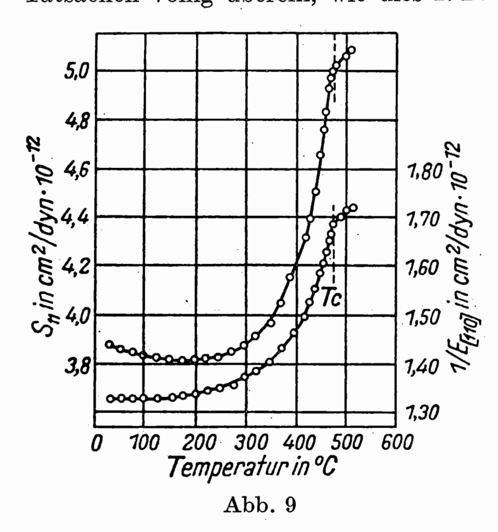


Abb. 9

Es ist zu beachten, daß die Formel (17b) sich nicht auf diese spezifische Wärme c_p, sondern auf die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen bezieht. Die entsprechende Formel für c_p erhält man aus (17), indem man F durch Φ ersetzt. Diese Formel kann in der Form

$$\Delta c_p = T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}\right)^2$$

geschrieben werden.

Wenn die spezifische Wärme beim Überschreiten des CURIE-Punktes einen endlichen Sprung erleidet, wie dies die BRAGG-WILLIAMSsche Theorie fordert, dann müssen auch die übrigen Größen α, β, K endliche Sprünge erfahren. Unter diesen Bedingungen kann die Abhängigkeit der CURIE-Temperatur vom Druck nach einer Formel von EHRENFEST bestimmt werden, die sich auf alle derartigen Umwandlungen, d. h. Umwandlungen zweiter Art, bezieht. Diese Formel erhält man aus der Bedingung der Stetig-

---

[1]) J. S. RINEHART, Phys. Rev. (2), 58, 365, 1940.

[2]) Siehe z. B. R. EISENSCHITZ, Proc. Roy. Soc., A, **168**, 546, 1938. Wenn man die Ausdehnung des Kristalls bei Erwärmung durch allmähliche Druckzunahme verhindert, so ist die Anomalie der spezifischen Wärme nicht so stark ausgeprägt.

keit der Entropie $S_1 = S_2$ im Umwandlungspunkt. Nehmen wir auf beiden Seiten der Gleichung die Differentiale, so erhalten wir

$$dS_1 = \left(\frac{dS_1}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{dS_1}{dT}\right)_p dT = \left(\frac{dS_2}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{dS_2}{dT}\right)_p dT,$$

woraus in Verbindung mit $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{c_p}{T}$ und $\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{T_0\left(\frac{dV_2}{dT} - \frac{dV_1}{dT}\right)}{c_{p_2} - c_{p_1}} = T_0 V \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{c_{p_2} - c_{p_1}} \tag{19}$$

folgt.

Wenn aber die spezifische Wärme und der Ausdehnungskoeffizient bei Annäherung an den CURIE-Punkt praktisch bis ins Unendliche wachsen, ist es natürlicher und zweckmäßiger, die betrachtete Umwandlung als eine Umwandlung erster Art zu behandeln, die jedoch nicht bei einer ganz bestimmten Temperatur T, sondern in einem (mitunter sehr engen) Temperaturintervall erfolgt.

Die Druckabhängigkeit der Temperatur T_0 beim Maximum kann hierbei nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel bestimmt werden, die die Bedingung der Stetigkeit des thermodynamischen Potentials ausdrückt:

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{T_0(V_2 - V_1)}{Q_{1,2}}, \tag{19a}$$

wobei

$$V_2 - V_1 = \int V_0 \Delta\alpha\, dT \text{ und } Q_{1,2} = \int \Delta c\, dT \tag{19b}$$

ist. Dabei ist $(V_2 - V_1)$ die zusätzliche Volumenänderung beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand und $Q_{1,2}$ die zusätzliche Wärmemenge, die für diesen Übergang erforderlich ist. Im Grenzfalle eines unendlich kleinen Intervalls, in dem die betrachtete Umwandlung auftritt, geht die Größe $Q_{1,2}$ (die gleich der Fläche unter der Anomalie in der Kurve der spezifischen Wärme ist) in eine gewöhnliche „latente Wärme" über, wie sie für die Umwandlungen erster Art charakteristisch ist.

Umwandlungen sowohl erster als auch zweiter Art können nicht nur bei konstantem Druck, welchem Fall die oben genannte Druckabhängigkeit der Temperatur entspricht, sondern auch bei konstantem Volumen erfolgen. In diesem Falle ist die Formel (19) von EHRENFEST durch die folgende[1])

$$\frac{dT_0}{dV} = \frac{T_0\left[\left(\frac{dp_1}{dT}\right)_V - \left(\frac{dp_2}{dT}\right)_V\right]}{c_{v_2} - c_{v_1}} \tag{20}$$

---

[1]) EISENSCHITZ, loc. cit., versucht, indem er den Umordnungsprozeß im β-Messing untersucht, zu beweisen, daß bei konstantem Volumen diese und ebenso jede beliebige andere Umwandlung nicht nur in bezug auf die Entropie und auf das Volumen, sondern auch bezüglich ihrer Ableitungen, d. h. der Größen c, α, β und K, stetig vor sich gehen müßte.

und die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche durch die Gleichung

$$\frac{dT_0}{dV} = -\frac{T_0(p_2 - p_1)}{Q_{1,2}}, \tag{20a}$$

die aus der Stetigkeit der freien Energie folgt, zu ersetzen. Diese Gleichung wird praktisch nicht benutzt, da eine Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen mit ihrem gegenseitigen mechanischen Gleichgewicht unvereinbar ist.

Wir bemerken abschließend, daß Umwandlungen sowohl erster als auch zweiter Art nicht nur durch eine Veränderung der Temperatur bei konstantem Druck oder Volumen, sondern, im Prinzip mit demselben Erfolg, auch durch Veränderung des Druckes oder des Volumens bei konstanter Temperatur hervorgerufen werden können. Unterwirft man z. B. eine Legierung des Typs AB einer allseitigen Ausdehnung, so müßten wir bei allmählichem Anwachsen der letzteren schließlich erreichen, daß der Gleichgewichtsordnungsgrad $\bar{\xi}$ bei einer beliebigen Temperatur T vollkommen verschwindet. Dies könnte man als Ergebnis einer Senkung der CURIE-Temperatur T_0 nach Formel (19a) oder (20a) bis auf den vorliegenden Wert T betrachten.

Die praktische Verwirklichung von Phasenumwandlungen auf diesem Wege stößt gewöhnlich auf die eine große experimentelle Schwierigkeit der Erzeugung von n e g a t i v e n D r u c k e n, wie sie für eine allseitige Ausdehnung des Körpers gebraucht werden[1]).

Die prinzipielle Möglichkeit, das Schmelzen des Kristalls (Umwandlung erster Art) oder auch den Übergang einer binären Metallegierung aus einem teilweise geordneten in einen ungeordneten Zustand durch Vergrößerung des Volumens, d. h. durch eine allseitige Ausdehnung bei konstanter Temperatur, herbeizuführen, ist jedoch von großem theoretischem Interesse.

Man erkennt leicht, daß bei Annäherung des Volumens an den Grenzwert $V = V_0$, was bei der gegebenen Temperatur T einer Annäherung des Ordnungsgrades η an Null entspricht (d. h. mit anderen Worten, einer Abnahme der CURIE-Temperatur auf T), die Abnahme von η mit V immer schneller und schneller vor sich gehen wird, ähnlich, wie es bei der Annäherung an den CURIE-Punkt durch Erwärmen bei konstantem Volumen der Fall ist.

So sehen wir z. B., wenn wir $W = W_0 - \beta(V - V_0)$ setzen und die Gleichung $\xi = \mathfrak{Tg}\,\frac{W}{2kT}\,\xi$, die aus der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie folgt, benutzen, daß bei Annäherung des Volumens V an einen kritischen

[1]) Diese Schwierigkeiten können beseitigt werden, wenn man den Versuch bei sehr hohen Temperaturen durchführt und den zu untersuchenden Körper vorher bis zu einem gewissen Grade komprimiert, so daß die Umwandlungstemperatur oberhalb der Versuchstemperatur liegt. Dann vergrößert man das Volumen durch allmähliche Druckabnahme.

Wert V_c, für den $\frac{W}{2kT} = 1$ ist, diese Gleichung die Form

$$\xi^2 = 3\,\frac{V_c - V}{V_c}$$

annimmt [vgl. die Ableitung der Formel (6)]. Dies entspricht $d\xi/dV = -\infty$ bei $\xi = 0$. Da jedoch die Ableitung $d\eta/dV$ (mit $\eta = \xi^2$) bei Annäherung an den Punkt $V = V_c$ endlich bleibt, wird der Kompressionsmodul K hierbei um einen endlichen Betrag gegenüber dem „Normalwert", der $\eta = 0$ entspricht, verkleinert. Beim Überschreiten des Punktes $V = V_c$ springt K auf diesen Normalwert zurück (Abb. 10). Bei einer anderen Abhängigkeit der Größe η von der Temperatur und vom Volumen kann die Abnahme von K bei Annäherung von V an V_c (ebenso wie die Zunahme der spezifischen Wärme bei Annäherung von T an T_0) weitaus schärfer ausgeprägt sein und kann sogar zu negativen Werten von K führen, die instabilen Zuständen entsprechen, für die $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0$ ist.

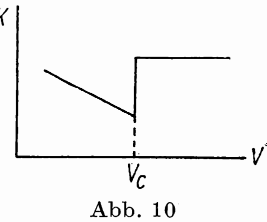


Abb. 10

Nehmen wir z. B. an, daß die Abhängigkeit der freien Energie F vom Ordnungsgrad $\eta = \xi^2$ und von der Temperatur wie früher durch die Formeln (12) und (12a) bestimmt wird und daß die Volumenabhängigkeit nach Gleichung (20) auf eine Senkung der CURIE-Temperatur T_c bei zunehmendem Volumen führt. Wir wollen der Einfachheit halber diese Abhängigkeit als linear voraussetzen, d. h., wir setzen

$$T_c = T_0 - \gamma\,(V - V_0), \tag{21}$$

wobei T_0 der Wert von T_c bei $V = V_0$ ist. Diese Formel, die im allgemeinen nicht genau stimmt, erweist sich jedoch stets als eine hinreichend gute Näherung in nicht zu breiten Intervallen der Volumenwerte [im Falle der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie ist sie der Formel $W = W_0 - \beta(V - V_0)$ äquivalent und ist ebenso genau wie letztere]. Benutzt man die Formel (15), die in der Nähe des CURIE-Punktes gültig bleibt, unabhängig davon, ob es sich um die CURIE-Temperatur oder um das „CURIE-Volumen" handelt, und ersetzt man in ihr T_0 durch T_c, so kann man sie in die Form

$$\eta = \sqrt{\frac{\gamma B_1}{D_0}\,(V_c - V)}$$

umschreiben, wobei

$$V_c = V_0 + \frac{1}{\gamma}\,(T_0 - T) \tag{21a}$$

das kritische Volumen als Funktion der Temperatur ist. Daraus erhalten wir

$$\frac{\partial\eta}{\partial V} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma B_1}{D_0}}\,\frac{1}{\sqrt{V_c - V}}.$$

Andererseits ist nach der Formel (14a) bei $V \approx V_c$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2\sqrt{\gamma D_0 B_1 (V_c - V)}.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Formel (18a) ein und berücksichtigen wir, daß der Kompressionsmodul bei $\eta = 0$ den praktisch konstanten, d. h. nicht vom Volumen abhängigen Wert K_0 erhält, so sehen wir, daß sich der Gleichgewichtswert des Moduls K nach dem Gesetz

$$K = K_0 - \frac{V}{2} \frac{(\gamma B_1)^{3/2}}{D_0^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{V_c - V}} \tag{22}$$

ändert.

Bei Annäherung von V an V_c nimmt er nicht nur negative Werte an, sondern strebt sogar ins negativ Unendliche, wie dies in der Abb. 11 gezeigt ist. Die diesem Verlauf von K entsprechende Volumenabhängigkeit des Druckes p kann durch Integration der vorhergehenden Formel berechnet werden oder noch einfacher direkt aus der Formel $p = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$, die bei kleinen Werten von η in $p = -\frac{\partial A}{\partial V} - \eta \frac{\partial B}{\partial V}$ oder, da $B = B_1(T - T_0) = B_1\gamma(V - V_c)$ ist, in

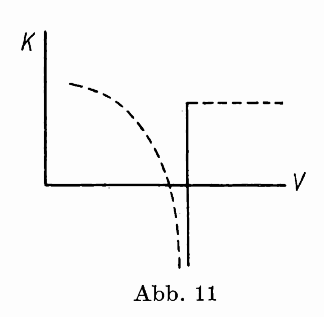


Abb. 11

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V} - B_1 \gamma \eta$$

übergeht.

Ersetzt man hier $-\frac{\partial A}{\partial V}$ durch $K_0 \frac{V - V_c}{V_c}$ (die gewöhnliche elastische Kompression, die $\eta = 0$ entspricht) und setzt man den obigen Wert für η ein, so erhält man

$$p - p_c = -K_0 \frac{V - V_c}{V_c} - g\sqrt{V_c - V}, \tag{22a}$$

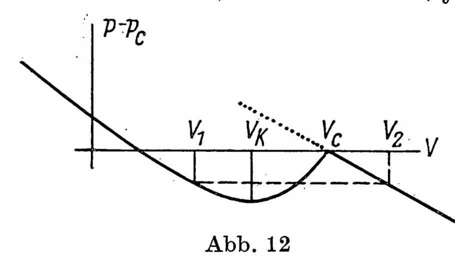


Abb. 12

wobei zur Abkürzung $g = \frac{(B_1\gamma)^{3/2}}{D_0^{1/2}}$ gesetzt wurde und p_c den Druck bei $V = V_c$ bedeutet, den wir der Einfachheit halber gleich Null annehmen wollen. Die Formel (22a) ist natürlich nur für $V < V_c$ richtig; bei $V > V_c$ fällt das zweite Glied der Formel fort. Die durch die Formel ausgedrückte Abhängigkeit des Druckes vom Volumen wird durch die Kurve in Abb. 12 dargestellt (die punktierte Linie ist die Fortsetzung der Geraden, welche die Abhängigkeit des Druckes vom Volumen bei $V > V_c$ darstellt). In der Nähe des CURIE-Punktes auf der Seite

$V < V_c$ verhält sich der Druck also anomal, indem er bei Verkleinerung des Volumens sinkt, bis zu einem negativen Minimum

$$p_k = -\frac{V_c}{4K_0} g^2$$

beim Volumen
$$V_k = V_c \left(1 - \frac{V_c}{4K_0^2} g^2\right).$$

Beim Volumen $V'_k = V_c \left(1 - \frac{V_c}{K_0^2} g^2\right)$ nimmt der Druck wieder positive Werte an. Die Kurve in Abb. 12 stellt diejenige Isotherme $p(V)$ dar, die der Temperatur T entspricht, bei welcher das Volumen im CURIE-Punkt gleich V_c ist. Benutzt man die Formel (21a), so ist es nicht schwierig, die Schar der Isothermen, die den verschiedenen Temperaturen entsprechen, aufzuzeichnen. Man erhält sie durch einfaches Verschieben der Kurve in Abb. 12 längs der Geraden, die den Normaldruck darstellt, nach oben bei zunehmender Temperatur und nach unten bei abnehmender.

Da das Volumenintervall, innerhalb dessen $dp/dV > 0$ (d. h. $K < 0$) ist, einem mechanisch instabilen Zustand entspricht, wird die Volumenzunahme bei Anwendung eines sich allmählich vergrößernden negativen Druckes (oder eines allmählich abnehmenden positiven Druckes) im Intervall $V_k \rightarrow V_c$ sprungartig erfolgen. Außerdem sind vom thermodynamischen Standpunkt aus nicht nur Zustände, die im Innern des Intervalls liegen, sondern auch teilweise die an den Grenzen liegenden instabil. Die Dinge verhalten sich hier genau wie in der VAN DER WAALSschen Theorie des Überganges von der gasförmigen in die flüssige Phase oder umgekehrt, da die Isotherme in Abb. 12 in wesentlichen Zügen den Isothermen der VAN DER WAALSschen Theorie ähnlich ist. In beiden Fällen erfolgt der Übergang aus dem einen in den anderen Zustand (aus der flüssigen in die gasförmige Phase oder, in unserem vorliegenden Fall, aus einer zum Teil geordneten in eine ungeordnete Phase mit $\eta = 0$) tatsächlich kontinuierlich, und zwar nicht längs der theoretischen Isothermen, sondern längs einer horizontalen Geraden, die von jener nach oben und unten gleiche Flächen abschneidet (in Abb. 12 ist diese Gerade gestrichelt eingezeichnet). Letztere Bedingung folgt aus der Überlegung, daß sich in beiden Fällen bei einer Änderung des Volumens von einem Anfangswert $V = V_1$ (oder in der geordneten Phase von $\eta = \eta_1 > 0$) bis zu einem Endwert $V = V_2$ die freie Energie um denselben Wert $F_2 - F_1 = -\int\limits_{V_1}^{V_2} p\,dV = p_{1,2}(V_1 - V_2)$ ändern muß. Hier bezeichnet $p_{1,2}$ den Druck p, der dem Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bei der gegebenen Temperatur T entspricht. Die Beziehung zwischen $p_{1,2}$ und T wird dabei durch die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON (19a) bestimmt, die direkt aus der Stetigkeit des thermodynamischen Potentials $\Phi_1 = F_1 + p_{1,2} V_1 = F_2 + p_{1,2} V = \Phi_2$ bei der betrachteten Umwandlung folgt.

Die durchgeführte Analyse zeigt, daß der Übergang aus der geordneten in eine ungeordnete Phase bei Zunahme der Temperatur und konstantem

Druck oder Volumen kontinuierlich vor sich geht mit einer stetigen, wenn auch lawinenartig beschleunigten Abnahme des Ordnungsgrades η bis zu seinem Verschwinden im CURIE-Punkt T_c und oberhalb desselben. Dagegen kann die gleiche Umwandlung, wenn sie isotherm durch Vergrößerung des Volumens (oder durch Verringerung des Druckes) erfolgt, einen mehr oder weniger stark ausgeprägten sprungartigen Charakter haben, d. h. eine Umwandlung erster Art darstellen, ähnlich dem Schmelzen eines Kristalls oder dem Sieden einer Flüssigkeit.

Wir erinnern uns in diesem Zusammenhang, daß bei etwas anderen Voraussetzungen über die Temperaturabhängigkeit der freien Energie, z. B. bei solchen, wie sie in Formel (16) dargestellt sind, der Übergang von einer (teilweisen) Ordnung zur Unordnung auch bei isobarer oder isochorer Temperaturerhöhung sprunghaft erfolgt. Es versteht sich von selbst, daß in diesem Falle der isotherme Übergang durch eine Volumenzunahme ebenfalls sprunghaften Charakter besitzt.

§ 5. Die Orientierungsordnung in Dipolkristallen [1]

Wir behandelten die Frage der „Alternationsordnung", d. h. der Ordnung in der Reihenfolge von Atomen verschiedener Arten in intermetallischen Legierungen, nicht nur deshalb so ausführlich, weil diese Frage an sich von großem Interesse ist, sondern weil die diesbezüglichen Ergebnisse ohne wesentliche Änderungen auch auf eine Reihe anderer Fragen angewendet werden können, die bei verschiedenen anderen Typen von struktureller Ordnung oder Unordnung in materiellen Körpern auftreten.

Eine der wichtigsten Formen einer solchen Ordnung in chemisch homogenen Körpern, die aus zweiatomigen oder komplizierteren Molekülen aufgebaut sind, ist die Ordnung der Orientierung der Moleküle bei regelmäßiger Verteilung ihrer Schwerpunkte auf die Gitterplätze eines bestimmten Kristallgitters.

Das einfachste Beispiel einer Orientierungsordnung finden wir in den Halogenwasserstoffverbindungen HF, HCl, HBr, HJ, die Kristallgitter von stark ausgeprägtem Molekulartyp bilden (da die H^+-Ionen, d. h. die Protonen, sich auf den Gitterplätzen nicht im Gleichgewicht befinden können, wie die positiven Ionen der Alkalimetalle in Kristallen von NaCl und anderen salzartigen Verbindungen).

Die genaue Struktur dieser Kristalle ist noch unbekannt (da die Lage des Wasserstoffions nicht durch röntgenographische Methoden gefunden werden kann; bis jetzt konnte sie auch noch nicht durch Elektronenbeugung ermittelt werden). Dies hat für uns jedoch keine wesentliche Bedeutung. Für uns ist nur die Tatsache wichtig, daß bei niedrigen Temperaturen die Moleküle, z. B. des Chlorwasserstoffs (H^+Cl^-), nicht nur regelmäßig verteilt, sondern auch r e g e l m ä ß i g in gewissen Richtungen o r i e n t i e r t sind, die beim Über-

[1] Siehe J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR 3, 23, 1935.

gang von einem Gitterplatz auf einen benachbarten regelmäßig wechseln. So können wir uns z. B. nach BORN und KORNFELD vorstellen, daß die Schwerpunkte der H^+Cl^--Moleküle ein einfaches kubisches Gitter bilden und daß die Achsen der Moleküle in Richtung der vier Diagonalen der kubischen Zellen dieses Gitters orientiert sind, d. h., daß die Achsen der Moleküle, die auf ein und derselben Würfeldiagonale angeordnet sind, nach ein und derselben Seite gerichtet sind, und zwar ins Innere des Würfels an der einen Ecke und nach außen an den drei benachbarten. Hierbei versteht man unter der „Achse" des Moleküls eine Gerade, die von dem negativen zum positiven Ion führt, d. h. in die Richtung des elektrischen Moments des Moleküls weist, das wir mit $\mathfrak{p}$ bezeichnen.

Wenn die eben genannte Anordnung der Moleküle und Verteilung ihrer Orientierungen auch vielleicht nicht der Wirklichkeit entspricht, so befriedigt sie auf jeden Fall die Bedingung eines Gleichgewichts der Orientierungen in dem Sinne, daß die Achsenrichtung eines jeden Moleküls, d. h. die Richtung seines Moments $\mathfrak{p}$, mit der Richtung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}_0$ übereinstimmt, das in seinem Schwerpunkt durch alle übrigen Moleküle hervorgerufen wird.

Dies kann natürlich nur beim absoluten Nullpunkt der Temperatur eintreten und auch dann nur, wenn man von einer Forderung der Quantenmechanik absieht, nach der sogar unter diesen Bedingungen die Moleküle (abgesehen von der Schwingungsbewegung der Schwerpunkte) noch Drehschwingungen um ihre Gleichgewichtsorientierungen mit einer Energie, die gleich der Hälfte des entsprechenden Quants $h\nu_0$ ist, ausführen. Es sei erwähnt, daß die Schwingungsfrequenz ν_0 nach der Formel

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{E_0 p}{J}} \tag{23}$$

bestimmt wird, wo J das Trägheitsmoment des Moleküls ist. Diese Formel erhält man aus der Annahme, daß die Achse des Moleküls von der entsprechenden Gleichgewichtsrichtung um einen kleinen Winkel θ abweicht. Unter diesen Bedingungen geht das auf die Achse wirkende Drehmoment $E_0 p \sin\theta$ in $E_0 p\theta$ über und die Bewegungsgleichung in $J\frac{d^2\theta}{dt^2} + E_0 p\theta = 0$. Dieser Gleichung entspricht eine harmonische Schwingung mit der Frequenz (23).

Bei genügend hohen Temperaturen, die der Bedingung $kT \gg h\nu_0$ genügen, nimmt die Energie dieser Schwingungen Werte an, die weitaus größer als $\frac{h\nu_0}{2}$ und im Durchschnitt je Freiheitsgrad (ein Molekül der vorliegenden Art besitzt zwei Freiheitsgrade der Orientierung, die den Drehschwingungen um zwei Achsen entsprechen, welche aufeinander und zur Achse des Moleküls senkrecht stehen) gleich kT sind.

Berücksichtigen wir, daß eine Abweichung der Molekülachse aus der Gleichgewichtsorientierung um den Winkel θ mit einem Zuwachs der poten-

tiellen Energie um $E_0 p(1 - \cos\theta) \approx \frac{1}{2} E_0 p \theta^2$ verbunden ist, daß der Mittelwert der potentiellen Energie bei harmonischen Schwingungen gleich dem Mittelwert der kinetischen Energie ist und daß ferner Rotationsenergie für zwei Freiheitsgrade vorhanden ist, so erhalten wir für den Mittelwert von θ^2 den folgenden Ausdruck:

$$\overline{\theta^2} = \frac{2kT}{pE_0}. \tag{24}$$

Um die letztgenannte Näherung anwenden zu können, muß der Winkel, der durch die Gleichung $\sqrt{\overline{\theta^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{pE_0}}$ bestimmt wird, klein gegen $\pi/2$ sein. Diese Bedingung ist bis zu den höchsten, in der Praxis erreichbaren Temperaturen praktisch erfüllt. Tatsächlich besitzt E_0 die Größenordnung von p/a^3, wobei a die Entfernung zwischen den benachbarten Molekülen (d. h. die Gitterkonstante) bedeutet. Setzen wir $p \approx 10^{-18}$ und $a \approx 10^{-8}$, so erhalten wir $pE_0 \approx \frac{10^{-36}}{10^{-24}} = 10^{-12}$ erg, während die Wärmeenergie kT bei Zimmertemperatur insgesamt nur $3 \cdot 10^{-14}$ erg beträgt, d. h. etwa um den Faktor 100 kleiner als pE_0 ist. So ist bei $T \approx 300$ °K der Winkel θ ungefähr gleich 0,1 rad; wir sehen also, daß die Voraussetzung $\theta \ll \pi/2$ bis zu Temperaturen von der Größenordnung einiger tausend Grad, d. h. wesentlich höher als die Schmelztemperaturen, erfüllt ist.

Die vorstehende Überlegung bedarf jedoch einer wesentlichen Korrektur. Wir setzten bisher voraus, daß trotz der Drehschwingungen aller Moleküle das Feld E, das auf jedes Molekül von allen übrigen her wirkt, den unveränderten Wert E_0 beibehält. Das wäre nur dann richtig, wenn die übrigen Moleküle nicht an der Wärmebewegung teilnähmen, sondern die Gleichgewichtsorientierung beibehielten.

Da sie in Wirklichkeit ebenso wie das betrachtete Molekül Drehschwingungen ausführen, muß man bei der Berechnung des Mittelwertes des Feldes E, das dieses Molekül in die Gleichgewichtsorientierung auszurichten versucht, nicht von den gesamten elektrischen Momenten der umgebenden Moleküle ausgehen, sondern von den Komponenten dieser Momente in der entsprechenden (auf jedes der Moleküle bezogenen) Gleichgewichtsrichtung (da die Komponenten, die senkrecht zu diesen Richtungen stehen, ein Feld erzeugen, das im Mittel Null wird). Berücksichtigt man die Tatsache, daß alle Moleküle unter gleichen Bedingungen schwingen, so erhält man den Mittelwert des „effektiven" ausrichtenden Feldes E, indem man E_0 mit dem Mittelwert des Kosinus des Winkels θ multipliziert, d. h. als

$$E = E_0 \overline{\cos\theta}. \tag{25}$$

Da bei einer Temperaturerhöhung $\overline{\cos\theta}$ abnimmt, muß die Zunahme des Mittelwertes des Winkels θ oder seines Quadrates schneller als nach Formel (24) vor sich gehen, da sie nicht nur von der Zunahme der mittleren Energie

der Wärmeschwingungen, sondern auch von der diese Zunahme begleitenden Abschwächung der Orientierungskräfte herrührt. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen kann man die entsprechende Korrektur in die Formel (24) einführen, indem man in dieser E_0 durch $E_0 \overline{\cos\theta}$ und $\overline{\cos\theta}$ durch $1 - \overline{\theta^2}/2$ ersetzt. Unter diesen Bedingungen nimmt sie die Form

$$\xi\,(1-\xi) = \frac{kT}{pE_0} \tag{26}$$

an (wo $\xi = 1 - \overline{\theta^2}/2$ ist), die der Formel (16a), § 3, analog ist, wobei $\xi = \overline{\cos\theta}$ die Rolle des Fernordnungsgrades spielt. Nach dieser Formel kann ξ nur bis zum Wert 1/2 stetig abnehmen, welcher der Temperatur $T^* = \frac{pE_0}{4k}$ entspricht; oberhalb dieser Temperatur fällt ξ sprungartig auf Null ab.

Eine genauere Rechnung führt allerdings zu einem etwas anderen Ergebnis. Nimmt man das effektive Feld E, das jedes Molekül ausrichtet, als zeitlich konstant an, so kann man den Mittelwert der Projektion seines Momentes p auf die Gleichgewichtsrichtung mit Hilfe der bekannten Formel von LANGEVIN-DEBYE:

$$p\,\overline{\cos\theta} = p \cdot L\left(\frac{pE}{kT}\right)$$

berechnen, wobei $L(a) = \mathfrak{Ctg}\, a - 1/a$ die LANGEVINsche Funktion ist. Setzen wir hierbei $E = E_0 \overline{\cos\theta} = E_0\xi$, so kommen wir zu folgender Gleichung für ξ:

$$\xi = L\,(a_0\xi), \tag{27}$$

wobei

$$a_0 = \frac{E_0\,p}{kT}$$

ist.

Diese Gleichung ist der Gleichung (5a) vollkommen analog, durch die der Fernordnungsgrad einer Legierung AB nach der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie bestimmt wird. Die LANGEVINsche Funktion $L(a)$ hat eine Form, die der Funktion $\mathfrak{Tg}\, a$ überaus ähnlich ist; mit wachsendem a steigt sie monoton von Null an und nähert sich asymptotisch dem Wert 1. Der Anstieg ihrer Tangente im Punkte $a = 0$ ist gleich 1/3. Das bedeutet, daß die Gleichung (27) nur dann eine von Null verschiedene Lösung hat, wenn $a_0/3 > 1$ ist. Somit nimmt die Größe ξ bei wachsender Temperatur bis zum Wert

$$T_c = \frac{pE_0}{3k} \tag{27a}$$

stetig von 1 bis 0 ab. In der Nähe von T_c, d. h. bei kleinem ξ, kann die Funktion $L(a_0\xi)$ angenähert in der Form

$$L = \frac{a_0}{3}\,\xi\left(1 - \frac{1}{15}\,a_0^2\,\xi^2\right)$$

dargestellt werden, so daß die Gleichung (27) in diesem Falle in

$$\xi^2 \approx \frac{15}{a_0^2}\left(1 - \frac{3}{a_0}\right)$$

übergeht, oder da

$$\frac{a_0}{3} = \frac{T_c}{T}$$

ist, in

$$\xi^2 \approx \frac{5}{3}\,\frac{T_c - T}{T_c}\,. \tag{27b}$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Formel (6), § 1, nur dadurch, daß der Faktor 3 durch 5/3 ersetzt ist.

Wir sehen also, daß die Theorie der Orientierungsordnung in einem Kristallgitter, das durch Dipolmoleküle gebildet wird, praktisch mit der Theorie der Fernordnung in der Reihenfolge von A- und B-Atomen in einer Legierung AB nach BRAGG-WILLIAMS übereinstimmt. Hierbei spielt der „Orientierungsgrad“ der Moleküle, ausgedrückt durch den Mittelwert des Kosinus des Winkels θ, der von ihren Achsen mit den entsprechenden Gleichgewichtsrichtungen gebildet wird, die Rolle des Fernordnungsgrades; die Rolle der CURIE-Temperatur spielt die Temperatur T_c nach Gleichung (27a), bei und oberhalb welcher der Orientierungsgrad $\xi = \overline{\cos\theta}$ Null wird.

Die angeführte Methode zur Bestimmung des Orientierungsgrades der Moleküle als Funktion der Temperatur ist dadurch unzulänglich, daß sie auf dem BOLTZMANNschen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Orientierung eines Dipols unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes mit *konstanter* Größe und Richtung aufgebaut ist, während das effektive Feld nur den Mittelwert eines schnell oszillierenden Wechselfeldes darstellt.

Diesen Umstand kann man in analoger Weise, wie dies in der DEBYEschen oder der BORN-KARMANschen Theorie der Translationsschwingungen der Atome eines festen Körpers (Kristalles) geschieht, berücksichtigen. Hierbei ist es notwendig — und darin besteht ein wesentlicher Mangel dieser Methode —, sich auf den Fall von Schwingungen mit kleiner Amplitude, d. h. auf den Fall niedriger Temperaturen, zu beschränken, um die wechselseitige potentielle Energie der Moleküle in Form einer quadratischen Funktion ihrer Neigungswinkel $\theta_1, \theta_2, \ldots$ gegen die entsprechenden Normalrichtungen darstellen zu können. Wir gelangen so zu einer Beschreibung des Rotationsanteils der Wärmebewegung durch unmittelbare Superposition einer Reihe von „Drehschwingungs“-Wellen, die den akustischen Wellen der DEBYEschen Theorie oder besser den optischen Wellen der BORN-KARMANschen Theorie für Ionenkristallgitter vollkommen analog sind.

Der Einfachheit halber betrachten wir nun den Fall eines unbegrenzten, eindimensionalen Dipolgitters, d. h. einer unendlich langen Kette. Hierbei nehmen wir an, daß die Normalrichtung aller Dipole *ein und dieselbe* sei, und zwar die Richtung der Geraden x, auf der ihre Schwerpunkte liegen. Die Entfernung zwischen den Schwerpunkten benachbarter Dipole bezeichnen

wir mit a und nehmen an, daß die Schwingungen der Dipole in ein und derselben Ebene vor sich gehen.

Die potentielle Energie zweier benachbarter Dipole als Funktion ihrer Neigungswinkel θ_1 und θ_2 (gegen die x-Achse) wird durch die Formel

$$U_{1,2} = \frac{p^2}{a^3} \left(-2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \right)$$

ausgedrückt.

Bei genügend kleinen Werten von θ_1 und θ_2 kann man diese Formel durch den quadratischen Ausdruck

$$U_{1,2} = -\frac{2p^2}{a^3} + \frac{p^2}{a^3} (\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_1 \theta_2)$$

ersetzen.

Die Schwingungen aller Dipole bestimmt man unter Berücksichtigung der Kräfte, die auf jeden Dipol durch seine beiden Nachbarn ausgeübt werden, also aus einem System linearer Gleichungen:

$$J \frac{d^2\theta_n}{dt^2} = -\frac{\partial U_{n,\,n+1}}{\partial \theta_n} - \frac{\partial U_{n,\,n-1}}{\partial \theta_n},$$

d. h.

$$J \frac{d^2 \theta_n}{d t^2} = -\frac{p^2}{a^3} (4\theta_n + \theta_{n+1} + \theta_{n-1}) \text{ [1]}. \tag{28}$$

Wir bemerken, daß die Größe $\omega_0^2 = \frac{4p^2}{a^3 J}$ nichts anderes als das Quadrat der mit 2π multiplizierten Schwingungsfrequenz ist, die durch die Formel (23) definiert ist, wenn man E_0 mit dem Feld $\frac{4p}{a^3}$ identifiziert, das im Zentrum des betrachteten Moleküls durch seine angrenzenden Nachbarn hervorgerufen wird.

Wir lösen das Gleichungssystem (28) mit Hilfe des gewöhnlichen Ausdrucks für fortschreitende Wellen:

$$\theta_n = A e^{i(\omega t - \alpha n)}. \tag{28a}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (28) ein, so erhalten wir

$$\omega^2 e^{-i\alpha n} = \omega_0^2 \left[e^{-i\alpha n} + \frac{1}{4} \left(e^{-i\alpha (n+1)} + e^{-i\alpha (n-1)} \right) \right],$$

d. h.

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{1}{2} \cos \alpha \right). \tag{28b}$$

Diese Formel bestimmt die Kreisfrequenz der Schwingungen als Funktion der Wellenzahl $k = \alpha/a = 2\pi/\lambda$ (λ ist die Wellenlänge). Der Maximalwert von ω ist gleich $\sqrt{3}\,\omega_0/\sqrt{2}$ und entspricht $\lambda = \infty$; der Minimalwert $\left(\omega_0/\sqrt{2}\right)$

---

[1]) Im russischen Original enthält die rechte Seite dieser Gleichung und der beiden Gleichungen für $U_{1,2}$ noch einen (der weiteren Rechnung nicht entsprechenden) Faktor 4. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

entspricht $\lambda = 2a$. Die kleinste Wellenlänge ist also gleich dem doppelten Abstand zwischen benachbarten Dipolen.

Die Formeln (28a) und (28b) bleiben auch im Falle einer endlichen Dipolkette richtig, wenn man diese in Form eines geschlossenen Polygonzuges darstellt. Wenn die Anzahl der Dipole gleich g ist, kann der Koeffizient α gerade g verschiedene diskrete Werte annehmen:

$$\alpha = \frac{2\pi}{g} r,$$

wobei r eine ganze Zahl ist, die zwischen $+g/2$ und $-g/2$ liegt (das entspricht sich nach links und rechts ausbreitenden Wellen mit einer Wellenlänge $\lambda_r = ag/r = L/r$, wobei L die Kettenlänge ist).

Den Wert θ_n kann man hierbei in der Form

$$\theta_n = \sum A_r e^{i(\omega_r t - \alpha_r n)} \tag{29}$$

darstellen (wobei man natürlich nur den reellen Teil dieses Ausdruckes zu berücksichtigen hat).

Die potentielle Energie der gesamten Kette, die man von der Gleichgewichtsorientierung aller Dipole $(\theta_1 = \theta_2 = \cdots = \theta_g = 0)$ aus rechnet, wird durch die Formel

$$U = \frac{p^2}{a^3}\left[\sum 2\theta_n^2 + \frac{1}{2}\sum \theta_n(\theta_{n+1} + \theta_{n-1})\right]$$

ausgedrückt.

Zur Bestimmung des zeitlichen Mittelwertes von U muß man, unter Berücksichtigung des Ansatzes (29), die Produkte $\theta_n^2 = \theta_n\theta_n$ und $\theta_n(\theta_{n+1} + \theta_{n-1})$ durch $\theta_n^*\theta_n$ und $\theta_n^*(\theta_{n+1} + \theta_{n-1})$ ersetzen und das Ergebnis durch 2 teilen (θ_n^* ist der konjugiert komplexe Wert zu θ_n).

Nach einfachen Rechnungen erhalten wir

$$\overline{U} = \frac{p^2}{a^3}\sum A_r^* A_r\left(1 + \frac{1}{2}\cos\alpha_r\right),$$

d. h. gemäß (28b)

$$\overline{U} = \frac{1}{4} J g \sum_r \omega_r^2 A_r^* A_r.$$

Dieser Ausdruck stellt eine Summe von Gliedern dar, die den verschiedenen Schwingungen der gesamten Kette entsprechen.

Der doppelte Wert jedes dieser Glieder ist gleich der gesamten (der potentiellen und der kinetischen) Energie der entsprechenden Normalschwingung. Da diese Gesamtenergie im thermischen Gleichgewicht gleich kT sein muß, erhält man beim Übergang zum statistischen Mittelwert

$$\frac{1}{2} J g \omega_r^2 \,|A_r|^2 = kT.$$

Daraus folgt für den statistischen Mittelwert von θ_n^2 der Ausdruck

$$\overline{\theta_n^2} = \frac{1}{2}\,\overline{\theta_n^*\,\theta_n} = \frac{1}{2}\sum_r |A_r|^2,$$

d. h.

$$\overline{\theta_n^2} = \frac{kT}{J}\,\frac{1}{g}\sum_{r=1}^{g}\frac{1}{\omega_r^2}\,.$$

Den Mittelwert von $1/\omega_r^2$ für alle g Schwingungen kann man ohne wesentlichen Fehler durch

$$\frac{1}{\omega_0^2} = \frac{a^3 J}{4p^2} = \frac{J}{pE_0}$$

ersetzen.

Wir kommen somit zu der Formel

$$\overline{\theta^2} = \frac{kT}{pE_0},$$

die schon früher abgeleitet würde, wobei wir von der Betrachtung der Schwingungen jedes einzelnen Moleküls unter der Voraussetzung ausgingen, daß alle übrigen Moleküle die Gleichgewichtsorientierung unverändert beibehielten.

Somit sehen wir, daß mit zunehmender Temperatur der Orientierungsgrad der Moleküle $\xi = \overline{\cos\theta}$ allmählich abnimmt, anfangs langsam, aber dann immer schneller, bis er endlich bei einer bestimmten Temperatur, die in der Nähe von $T_c = \frac{pE_0}{3k}$ liegt, gleich Null wird (oder er erreicht einen Maximalwert von der Größenordnung $1/2$, von dem er sprunghaft auf Null abfällt).

Wir müssen jetzt den physikalischen Sinn des Begriffs „Orientierungsgrad" und insbesondere den des Verschwindens des Orientierungsgrades genauer formulieren.

Man kann sofort zeigen, daß das Nullwerden von ξ den Übergang der Moleküle von Schwingungen um die Gleichgewichtsorientierungen mit allmählich zunehmender Amplitude zu freier Rotation bedeutet. Das elektrische Feld E kann ein Dipolmolekül mit einem Moment p nur dann ausrichten, wenn dessen gesamte Energie kleiner ist als die Größe $2pE$, die nötig ist, um aus der Gleichgewichtslage $\theta = 0$ in die entgegengesetzte Lage $\theta = \pi$, die dem Maximum der potentiellen Energie entspricht, überzugehen. Berücksichtigen wir nun, daß die kinetische und potentielle Energie der Moleküle bei einer Verteilung der Rotationsgeschwindigkeiten und der Orientierungen nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetz Werte annehmen können, die $2pE$ übersteigen können, auch bei solchen Temperaturen, für die $kT \ll pE_0$ ist, so müssen wir zu dem Schluß kommen, daß bei Annäherung von T an $\frac{pE_0}{k}$ oder auch an $\frac{pE_0}{3k} = T_c$ ein mehr oder weniger beträchtlicher Teil der Moleküle die Fähigkeit einbüßt, Drehschwingungen um die Gleichgewichtsorientierungen auszuführen, und zu einer fast freien Rotation übergeht, die sich von der, die im gasförmigen Zustand stattfindet,

nur durch eine gewisse Ungleichmäßigkeit unterscheidet (da das auf das Molekül einwirkende elektrische Feld seine Rotation bald zu hemmen, bald zu beschleunigen bestrebt ist).

Die Möglichkeit einer solchen „quasi-freien" oder „gehemmten" Rotation der Moleküle in Kristallen wurde zum ersten Male von PAULING im Jahre 1930 in bezug auf Wasserstoffmoleküle H_2 bei sehr niedrigen Temperaturen erwähnt[1]). Diese Idee wurde dann von ihm zur Deutung der Anomalien der spezifischen Wärme vom „λ-Typ" (d. h. eines Typs mit Auftreten einer Spitze, ebenso wie bei den binären intermetallischen Legierungen) benutzt, die bei einer großen Anzahl von chemisch homogenen, aus isolierten Molekülen, wie HCl, CH_4 usw., oder Radikalen, wie z. B. NH_4, NO_3, zusammengesetzten kristallinen Stoffen gefunden werden. FOWLER[2]) machte den Versuch einer quantitativen Darstellung dieser Idee. Dabei ging er von der vereinfachten Vorstellung aus, daß die Moleküle bei jeder Temperatur in zwei Gruppen geteilt werden könnten, nämlich in orientierte und in frei rotierende. Zu der ersteren rechnete FOWLER alle Moleküle, deren kinetische Rotationsenergie W kleiner als die Größe $\gamma p E$ ist, wobei γ ein Zahlenfaktor der Größenordnung 1 ist. Zur zweiten Gruppe zählte er die Moleküle, deren Energie größer als $\gamma p E$ ist. Hierbei wird das ausrichtende Feld E durch die Überlegung bestimmt, daß zu seiner Entstehung nur die nicht rotierenden Moleküle mitwirken, und zwar so, als ob sie praktisch ihre Gleichgewichtsorientierung unverändert beibehielten. Somit wird das Feld E dem Orientierungsgrad s, der als Verhältnis der Zahl N_1 der orientierten Moleküle zu ihrer Gesamtzahl $N = N_1 + N_2$ definiert ist, proportional sein.

Benutzen wir das MAXWELLsche Verteilungsgesetz für die Rotationsgeschwindigkeiten, so können wir leicht zeigen, daß bei zwei Freiheitsgraden das Verhältnis $\frac{N_2}{N} = 1 - \frac{N_1}{N}$ unter diesen Voraussetzungen gleich $e^{-\frac{\gamma p E}{kT}}$ sein muß. Ersetzen wir N_1/N durch s und setzen wir $E = E_0 s$, wobei E_0 der Wert von E ist, der $s = 1$ entspricht, so erhalten wir zur Bestimmung von s folgende Gleichung:

$$s = 1 - e^{-\frac{\gamma p E_0}{kT} s}.$$

Die Funktion $1 - e^{-\alpha s}$, worin $\alpha = \frac{\gamma p E_0}{kT}$ ist, hat bei $s > 0$ dieselbe allgemeine Form, wie die früher betrachteten Funktionen $\mathfrak{Tg}\, \alpha s$ oder $L(\alpha s)$. Wächst s von 0 bis ∞, so steigt die Funktion monoton an, wobei sie asymptotisch gegen 1 strebt. Berücksichtigen wir, daß die Neigung der Tangente an die diese Funktion darstellende Kurve für $s \to 0$ gleich $\frac{\gamma p E_0}{kT}$ ist, so sehen wir, daß die obige Gleichung unter der Bedingung $\frac{\gamma p E_0}{kT} < 1$ von

---

[1]) L. PAULING, Phys. Rev. (2) **36**, 430, 1930.
[2]) R. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. A, **151**, 1, 1935.

Null verschiedene Lösungen hat (die < 1 sind). Somit führt die Theorie von FOWLER ebenfalls auf das Auftreten eines CURIE-Punktes $T_c = \gamma p E_0/k$. Für $\gamma = 1/3$ stimmt dieser Ausdruck genau mit dem von uns oben aus der Betrachtung des Orientierungsgrades der Moleküle nach der LANGEVIN-DEBYEschen Theorie abgeleiteten überein.

Die von uns früher gegebene Ableitung hat gegenüber der FOWLERschen den Vorteil[1]), daß sie nicht mit der Einführung gewisser unbestimmter Koeffizienten (z. B. γ) verbunden ist. Obgleich in dieser explizit die Vorstellung von einer freien Rotation der Moleküle nicht vorausgesetzt wird, ist es doch einleuchtend, daß bei Temperaturen, bei denen die Energie der Wärmebewegung mit kT vergleichbar wird, ein wesentlicher Teil der Moleküle des Kristalls von den Drehschwingungen zu einer freien Rotation übergehen müßte.

Bei Annäherung der Temperatur an den kritischen Wert T_c muß sich die spezifische Wärme nach demselben Gesetz wie bei der Annäherung an den CURIE-Punkt bei binären Legierungen anomal vergrößern. Der Mittelwert der potentiellen Energie eines beliebigen Moleküls im Verhältnis zu der der umgebenden Moleküle ist gleich

$$\overline{U} = -\, p\overline{E \cos\theta} = -\, pE_0 \overline{\cos^2\theta}$$

oder näherungsweise

$$\overline{U} = -\, pE_0 \xi^2. \tag{30}$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Gesamtzahl der Moleküle N, dividiert durch zwei und differenziert nach der Temperatur, so erhält man die zusätzliche spezifische Wärme, die durch die Verringerung des Orientierungsgrades bei Erhöhung der Temperatur hervorgerufen wird:

$$\Delta c = -\frac{1}{2} N p E_0 \frac{d\xi^2}{dT}. \tag{30a}$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes (27b) für ξ^2 in der Nähe des CURIE-Punktes folgt aus dieser Formel der Maximalwert von Δc, der gleich

$$(\Delta c)_{\max} = \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{2} \frac{N p E_0}{T_c} = \frac{5}{2} N k = \frac{5}{2} R$$

und unabhängig von der Größe T_c ist [siehe Formel (6a) in § 1].

---

[1]) Die FOWLERsche Ableitung ist einer von PAULI angegebenen Ableitung einer Näherungsform des LANGEVIN-DEBYEschen Gesetzes analog. Hierbei teilte PAULI, der die Orientierung von Gasmolekülen in einem gegebenen äußeren elektrischen Feld betrachtete, diese, ebenso wie FOWLER, in orientierte, mit einer kinetischen Energie $< \gamma p E$, und rotierende, mit einer kinetischen Energie $> \gamma p E$, ein. Das elektrische Moment p eines Gases, das durch die ausrichtende Einwirkung des Feldes E entsteht, wird unter diesen Umständen $pN_1 = pNs = pN(1 - e^{-\gamma pE/kT})$ oder im Falle $\frac{pE}{kT} \ll 1$ annähernd $\gamma p^2 N E/kT$. Diese Formel stimmt mit derjenigen überein, die man aus der LANGEVIN-DEBYEschen Theorie unter der gleichen Voraussetzung, daß pE klein gegenüber kT ist, erhält, wenn man $\gamma = 1/3$ setzt.

Dieses Ergebnis bedarf jedoch in einer Hinsicht einer wesentlichen Korrektur, die damit zusammenhängt, daß die spezifische Wärme der frei rotierenden Moleküle, die zwei Freiheitsgraden der Rotationsbewegung entspricht, halb so groß wie die spezifische Wärme der orientierten, d. h. der Drehschwingungen ausführenden Moleküle ist (da im letzteren Falle die Wärmeenergie aus der kinetischen Energie kT und der ihr gleichen potentiellen Energie zusammengesetzt ist).

So muß bei Temperaturen, die weit von der CURIE-Temperatur entfernt liegen, die „zusätzliche" spezifische Wärme (30a) einfach auf den potentiellen Anteil der spezifischen Wärme führen, der mit den Drehschwingungen der Moleküle um die Gleichgewichtslagen zusammenhängt. Tatsächlich erhalten wir bei in der Nähe von 1 liegenden ξ-Werten $\overline{\xi^2} = \overline{\cos^2\theta} = 1 - \overline{\sin^2\theta} \approx 1 - \overline{\theta^2}$ und folglich $\Delta c = \frac{1}{2} N p E_0 \frac{d\overline{\theta^2}}{dT}$ oder, gemäß (24),

$$\Delta c = Nk = R.$$

Die wirklich zusätzliche spezifische Wärme — relativ zum normalen Wert — erhalten wir für einen Kristall mit mehr oder weniger ausgerichteten Molekülen, indem wir diesen Ausdruck von (30a) abziehen. Dementsprechend verringert sich der Wert von $\Delta c_{\max}$ auf $3R/2$, wenn man die spezifische Wärme des Kristalls bei $T \ll T_c$ als Normalwert nimmt. Beim Überschreiten von T_c in Richtung höherer Temperaturen, bei denen die Drehschwingungen vollständig verschwunden und durch freie Rotationen ersetzt sind, muß der Wert der spezifischen Wärme gegenüber diesem Normalwert um R absinken für jeden beliebigen Wert von $T > T_c$.

Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß das Feld E_0 von der Größenordnung p/a^3 ist, wobei a die Gitterkonstante darstellt. Beachten wir, daß $Na^3 = V$ gleich dem Kristallvolumen ist, so sehen wir, daß die durch die Formel (27a) bestimmte CURIE-Temperatur dem Volumen, das von einer gegebenen Anzahl von Molekülen eingenommen wird, umgekehrt proportional sein muß:

$$T_c = \frac{\text{const}}{V}. \tag{31}$$

Bei einer Änderung von V in relativ engen Grenzen kann man folglich

$$T_c - T_0 = - T_0 \frac{V_c - V_0}{V_0}$$

annehmen, wobei T_0 der Wert von T_c bei $V = V_0$ ist.

Mit Hilfe dieser Formel und des Ausdrucks (30) kann man den zusätzlichen „Orientierungs-"Druck p_i berechnen, der durch die Änderung der Orientierungsenergie des Kristalls $W = NU/2$ bei Änderung seines Volumens hervorgerufen wird. Strenggenommen hätte man für die Energie W die entsprechende freie Energie F, die mit W durch die Formel $W = F - T\partial F/\partial T$ verknüpft ist, einführen müssen. Dies berücksichtigen wir jedoch hier nicht.

Wir erhalten also $\Delta p = -\left(\frac{dW}{dV}\right)_T$ oder, nach (30),

$$p_i = -\frac{d}{dV}\left(\frac{\gamma p^2 N}{2a^3}\xi^2\right) = -A\frac{d}{dV}\left(\frac{\xi^2}{V}\right),$$

wobei γ ein Zahlenfaktor der Größenordnung 1 ist ($E_0 = \gamma p/a^3$) und $A = \gamma p^2 N^2/2$. Da $\frac{d\xi^2}{dV} = \frac{d\xi^2}{dT_c}\cdot\frac{dT_c}{dV} = \frac{d\xi^2}{dT_c}\cdot\frac{T_c}{V}$ gilt, kann der vorhergehende Ausdruck in der Form

$$p_i = \frac{A}{V^2}\left(\xi^2 - T_c\frac{d\xi^2}{dT}\right) \tag{31a}$$

geschrieben werden.

Bei niedrigen Temperaturen geht dieser Ausdruck in $p_i = A/V^2$ über, den Wert des Orientierungsdruckes bei praktisch vollkommen ausgerichteten Molekülen. Der erste Summand stellt den Normalwert dieses Druckes bei konstantem Orientierungsgrad ξ dar. Der zweite Summand

$$\Delta p_i = -\frac{A\,T_c}{V^2}\frac{d\xi^2}{dT}$$

ist zahlenmäßig gleich $T_c \Delta c/V$. Nach (30a) kann man ihn als den zusätzlichen Druck ansehen, der von der fortschreitenden Desorientierung des Kristalls bei Annäherung an den CURIE-Punkt herrührt.

Kennt man diesen Druck, so wäre es leicht, auf den zusätzlichen Wert des Kompressionsmoduls K und des Ausdehnungskoeffizienten α zu schließen.

Wir wollen uns jedoch nicht bei diesen Einzelheiten aufhalten, da der Vergleich der oben theoretisch gewonnenen Resultate mit den Versuchsergebnissen sogleich starke Diskrepanzen aufzeigt, die eine Überprüfung der Ausgangsvoraussetzungen der dargelegten Theorie erfordern.

§ 6. Das Orientierungsschmelzen

Der tatsächliche Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur für die Kristalle von HCl, von Methan CH_4 und einer Reihe anderer Stoffe, die einen scharf ausgeprägten CURIE-Punkt besitzen (der nach PAULING als Übergangspunkt von den Drehschwingungen zu freien Rotationen gedeutet wird), ist durch die ausgezogene Kurve in Abb. 7 dargestellt.

Diese Kurve ist typisch und kann, bei entsprechender Änderung der Maßstäbe auf beiden Achsen, zur Beschreibung jedes beliebigen Spezialfalles benutzt werden. Sie ist den Kurven, die im Falle binärer Legierungen beobachtet wurden, vollkommen analog und unterscheidet sich von der theoretischen Kurve b in der Abb. 7 durch einen viel steileren Anstieg in einem relativ schmalen Temperaturintervall, wie er schon beim Vergleich der Versuchsergebnisse für Legierungen mit der analogen theoretischen Kurve von BRAGG-WILLIAMS festgestellt worden ist. Ein für die PAULING-FOWLERsche Theorie charakteristischer Zug ist außerdem der Abfall der

spezifischen Wärme um 2 cal/mol gegenüber dem bei $T \ll T_c$ gültigen Normalwert beim Überschreiten des CURIE-Punktes, wenn man diesen Übergang als den Übergang von der Schwingung zur Rotation auffaßt. In Wirklichkeit ist nicht die geringste Andeutung für einen solchen Abfall zu beobachten. Oberhalb des CURIE-Punktes behält die spezifische Wärme nach dem raschen Abfall sogar einen gegenüber dem Ausgangswert[1]) erhöhten Wert.

Aus dieser Tatsache kann man nur einen Schluß ziehen: Die Wärmebewegung der Moleküle behält oberhalb des CURIE-Punktes den Charakter von Drehschwingungen bei, den sie auch unterhalb desselben besitzt. Diese Folgerung wird im Falle des HCl dadurch gestützt, daß die CURIE-Temperatur für diesen Stoff nur 98 °K beträgt, während sie nach den einfachsten Berechnungen, gemäß Formel (27a), von der Größenordnung einiger hundert Grad sein müßte[2]). Bei $T = 100°$ ist die mittlere thermische Energie $kT = 1{,}3 \cdot 10^{-14}$ wenigstens um das zehnfache kleiner als die Energie pE_0, die für eine freie Rotation in einem ausrichtenden Felde E_0 notwendig ist. Unter diesen Bedingungen ist der Anteil der Moleküle, die frei rotieren, äußerst klein, zumal wenn man berücksichtigt, daß das orientierende Feld E dadurch etwas geschwächt wird, daß nicht alle Moleküle an seinem Aufbau beteiligt sind.

Wenn man also die betrachtete Anomalie der spezifischen Wärme mit einer zunehmenden Störung der regelmäßigen Orientierung der Moleküle verbindet, so hängt diese Störung nicht mit dem Übergang zur freien Rotation, sondern mit dem Verschwinden der „Fernordnung" zusammen. Diese ist durch eine bestimmte Verteilung der Orientierung nach einigen kristallographischen Richtungen charakterisiert, die beim Übergang von einem Gitterplatz zu einem benachbarten gesetzmäßig wechseln. Die Anomalie der spezifischen Wärme hängt also mit der „Desorientierung" der Moleküle zusammen. Hierbei erfährt jedoch jedes Molekül auch weiterhin von seinen nächstliegenden Nachbarn eine sehr starke orientierende Einwirkung und wirkt ebenso ausrichtend auf diese. Dieser Einfluß kann durch ein gewisses „lokales" elektrisches Feld E' gekennzeichnet werden, das von derselben Größenordnung wie E_0 ist, jedoch nicht an bestimmte kristallographische Richtungen gebunden ist und sich kontinuierlich sowohl räumlich (d. h. beim Übergang von einem Gitterplatz auf einen anderen) als auch zeitlich verändert. Damit man von Drehschwingungen des Moleküls in diesem lokalen Feld sprechen kann, müßte dieses während einer Zeit τ, die gegenüber der

---

[1]) Auf diesen Umstand wurde von mir in einem gemeinsam mit ISMAILOW und TODJES verfaßten Artikel hingewiesen (FRENKEL, ISMAILOW u. TODJES, Acta Physicochimica URSS 2, 97, 1934), wo wir eine thermodynamische Theorie der Orientierungswandlung in HCl im Sinne der PAULINGschen Vorstellungen aufzustellen versuchten.

[2]) Aus spektroskopischen Messungen an festem HCl kann man die Frequenz ν_0 der Drehschwingungen der Moleküle bestimmen, daraus nach Formel (23) die Größe pE_0 und weiter nach Formel (27a) die CURIE-Temperatur berechnen. Für die letztere erhält man hierbei ungefähr einen Wert von 300 °K.

Schwingungsperiode der Moleküle in diesem Felde, $\tau' = 2\pi\sqrt{\frac{J}{pE'}}$, genügend groß ist, unverändert bleiben.

Somit muß die thermische Rotationsbewegung der Moleküle des Kristalls bei Temperaturen oberhalb der CURIE-Temperatur auf Drehschwingungen um Richtungen zurückgeführt werden, die in ungeordneter Weise auf die Gitterplätze des Kristallgitters verteilt sind und sich in Zeitintervallen ändern, die im Durchschnitt gleich $\tau \gg \tau'$ sind. Es ist zu bemerken, daß diese Vorstellung nicht der Tatsache der Verringerung des Orientierungsgrades in unserem früher betrachteten „absoluten" Sinne (d. h. in bezug auf unveränderte kristallographische Richtungen) widerspricht. Das Verschwinden der Größe $\xi = \overline{\cos\theta}$ bedeutet durchaus nicht (wie dies in der Theorie von FOWLER angenommen wurde), daß die Moleküle aufhören, unter einem gewissen orientierenden Einfluß ihrer näheren oder entfernteren Nachbarn zu stehen. Es bedeutet lediglich, daß der Mittelwert der Projektionen des ausrichtenden Feldes auf die entsprechende kristallographische Richtung Null wird. Hierbei kann jedoch das lokale ausrichtende Feld E' im Prinzip einen Wert von derselben Größenordnung wie E_0 beibehalten.

Unter der Bedingung $\tau \gg \tau'$ kann der Orientierungsgrad eines jeden Moleküls in dem entsprechenden lokalen Feld durch den Mittelwert des Kosinus des Winkels, der von ihm mit dieser Richtung gebildet wird, nach der Formel

$$\xi' = \overline{\cos\theta'} = L\left(\frac{pE'}{kT}\right)$$

bestimmt werden. Dabei ist E' als praktisch von ξ' unabhängig angenommen.

Eine solche Definition des „lokalen" Orientierungsgrades verhält sich zum Orientierungsgrad im früheren Sinne genauso wie der Nahordnungsgrad in der Reihenfolge der verschiedenen Atome in einer binären Legierung zum Fernordnungsgrad in ihrer Verteilung auf gerade und ungerade Gitterplätze. Diese Übereinstimmung wird nur dadurch zu einem gewissen Grade gestört, daß die kristallographischen Richtungen, bezüglich derer der Fernordnungsgrad in der Orientierung der Moleküle bestimmt wird, gar nicht in die Bestimmung der Nahordnung eingehen. Dadurch entfällt die Möglichkeit irgendeiner Beziehung zwischen den Größen η und ξ, die den Beziehungen für binäre Legierungen, $\eta = \xi^2$ bei tiefen Temperaturen oder $\eta = \overline{(\Delta\xi)^2}$ oberhalb T_c, analog wäre.

Wir sehen somit, daß das Verschwinden von ξ bei $T \ll T_c$ nicht den Übergang der Moleküle von Drehschwingungen zu freien Rotationen kennzeichnet, wie dies in der PAULING-FOWLERschen Theorie angenommen wurde, sondern den Übergang von Drehschwingungen um regelmäßig angeordnete Richtungen zu Drehschwingungen um Richtungen, die ungeordnet verteilt sind und sich im Laufe der Zeit (relativ langsam) ändern können. Einen solchen Übergang wollen wir Desorientierung oder „Orientierungsschmelzen" nennen (wegen seiner Analogie zum gewöhnlichen Schmelzen, siehe das nächste Kapitel).

Die Tatsache, daß die Maxima der spezifischen Wärme bei HCl, CH_4 und anderen Kristallen eine Form haben, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist, ohne einen Abfall der spezifischen Wärme um zwei (oder, im Falle komplizierter Moleküle, um drei) Kalorien aufzuweisen, und daß sie Temperaturen entsprechen, bei denen $kT \ll pE$ ist, bildet unserer Meinung nach einen überzeugenden Beweis dafür, daß die Umwandlungen, die diesen anomalen Verlauf der spezifischen Wärme hervorrufen, eben auf das Orientierungsschmelzen zurückzuführen sind.

Bei bestimmten Stoffen, z. B. HJ und HBr, beobachtet man nicht einen, sondern zwei und sogar drei λ-Punkte, die nahe beieinander liegen. Von diesen kann nur einer als vom Orientierungsschmelzen herrührend aufgefaßt werden. Die Frage nach der Natur der übrigen bleibt zunächst noch ungeklärt.

Die Theorie des Orientierungsschmelzens, die sich auf die Verwendung der LANGEVIN-DEBYEschen Formel stützt und durch die Gleichung (27) zusammengefaßt wird, kann nicht als exakt angesehen werden, weil sie viel zu hohe Werte für T_c und ein viel zu langsames Anwachsen der spezifischen Wärme bei Annäherung von T an T_c ergibt. Die Tatsache jedoch, daß der Selbstbeschleunigungsprozeß der Desorientierung viel rascher vonstatten geht, als dies aus Formel (27) folgt, spricht durchaus nicht gegen die Richtigkeit der Vorstellung, daß die Desorientierung die Ursache für die beobachteten λ-Punkte sei, zu der uns ihre Analyse auf Grund einer angenäherten Theorie führte. Der Näherungscharakter der Theorie rührt vor allem daher, daß wir die Formel $\overline{\cos\theta} = L\left(\frac{pE}{kT}\right)$ benutzten, die den orientierenden Einfluß eines elektrischen Feldes E von konstanter Größe und Richtung angibt, an Stelle des Mittelwertes der Projektion eines schnell oszillierenden Feldes auf die gegebene Richtung[1]).

Ferner muß man beachten, daß bei Temperaturen in der Größenordnung von 100° K und darunter die Anwendung von Formeln der klassischen statistischen Mechanik auf die Drehschwingungen der HCl-Moleküle unzulässig ist, da die Energie des Schwingungsquants $h\nu_0 = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{pE_0}{J}}$ größer als kT ist, gemäß der „charakteristischen Temperatur“ $T_0 = h\nu_0/k \approx 160$ °K. Unter diesen Bedingungen muß die mittlere Energie der Drehschwingungen (bei Berücksichtigung beider Freiheitsgrade) nicht gleich $2kT$, sondern gleich $\frac{2h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}$ sein, was dem Ausdruck

$$\overline{\theta^2} = \frac{1}{pE_0} \frac{2h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}$$

für den Mittelwert von θ^2 an Stelle von (24) entspricht. Wenn man annimmt,

[1]) Außerdem ersetzten wir bei der Berechnung von Δc die Größe $\overline{\cos^2\theta}$ durch $(\overline{\cos\theta})^2$, was bei kleinen Werten von θ besonders große Fehler ergibt.

daß bei einer Erhöhung der Temperatur und einer Verringerung des mittleren ausrichtenden Feldes $E = E_0 \xi$ die Frequenz der Schwingungen um die Gleichgewichtsrichtung durch die Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{pE}{J}} = \nu_0 \sqrt{\xi} = \nu_0 \left(1 - \frac{1}{4} \theta^2\right)$$

bestimmt wird und daß außerdem der vorhergehende Ausdruck für θ^2 gültig bleibt, wenn man in ihm ν_0 durch ν und E_0 durch $E_0 \xi$ ersetzt, so steigt wirklich θ^2 mit der Temperatur rascher an.

Wir wollen uns nicht bei diesen Einzelheiten aufhalten, da uns der Fall der HCl-Kristalle nicht an sich, sondern nur als Illustration der Erscheinungen des „Orientierungsschmelzens" interessiert, die in vielen anderen Kristallen auch bei relativ hohen Temperaturen beobachtet werden, wo die Quanteneffekte keine wesentliche Bedeutung mehr haben und wenn die Moleküle (oder Atomgruppen) keinen Dipolcharakter, sondern eine höhere Symmetrie besitzen.

In allen diesen Fällen besitzt der anomale Verlauf der spezifischen Wärme, des Ausdehnungskoeffizienten usw. einen völlig analogen Charakter wie im Falle der CURIE-Punkte bei den binären Legierungen. Es ist von Interesse, daß durch eine Beimischung von Argon zu Methankristallen (CH_4) das Maximum der spezifischen Wärme, wie EUCKEN gezeigt hat, niedriger und breiter wird; bei einer Argonkonzentration in der Größenordnung von 13% verschwindet das Maximum praktisch vollkommen. Da die Lage des Maximums hierbei relativ wenig (in Richtung einer Abnahme der CURIE-Temperatur) verschoben wird, kann der Einfluß des Argons nicht einfach auf eine Verringerung der Wechselwirkungsenergie (d. h. der gegenseitigen Orientierung) der CH_4-Moleküle zurückgeführt werden. Die Frage nach dem Charakter dieses Einflusses auf den Prozeß der Desorientierung muß als noch ungeklärt angesehen werden.

Von besonderem Interesse sind Beobachtungen von MÜLLER über die λ-Punkte, die bei Kristallen verschiedener Stoffe der Paraffinreihe in der Nähe der Schmelztemperatur auftreten[1]). Diese λ-Punkte erklärt man gewöhnlich als vom Übergang der Moleküle von Drehschwingungen um ihre Längsachse zu einer freien Rotation um die letztere herrührend. Nach unserer Ansicht jedoch haben wir es auch hier nicht mit einem Übergang zu einer Rotation zu tun (der von einer Verringerung der molaren spezifischen Wärme gegenüber ihrem Ausgangswert um 1 R begleitet sein müßte, während in Wirklichkeit die spezifische Wärme oberhalb des λ-Punktes größer als der Ausgangswert ist), sondern mit einer Desorientierung der Paraffinmoleküle in der Ebene senkrecht zu ihrer Längsachse.

[1]) A. MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A, **154**, 624, 1936. Man muß berücksichtigen, daß die Paraffinmoleküle keine Rotationssymmetrie um die Längsachse besitzen und eher schmale Bänder (die durch eine Zickzack-Anordnung der Glieder der Kohlenstoffkette gebildet werden) als Stäbchen mit kreisförmigem Querschnitt darstellen (siehe Kap. 8, § 6).

Wir führten vorhin die Vorstellung ein, daß die Rotationsbewegung der Moleküle im desorientierten Zustand aus Drehschwingungen um ungeordnet verteilte Gleichgewichtsrichtungen besteht, die zeitlich nicht unveränderlich bleiben, sondern sich von Zeit zu Zeit mehr oder weniger verändern. Diese Vorstellung, daß die Drehschwingungen der Moleküle mit plötzlichen Drehungen irreversiblen Charakters abwechseln, ergibt sich nicht unmittelbar aus der Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften der entsprechenden Stoffe. Sie basiert zum Teil auf der allgemeinen Überlegung, daß eine ungeordnete Gleichgewichtsorientierung nicht für unbegrenzte Zeit erhalten bleiben kann, sondern früher oder später durch eine neue ungeordnete Orientierung ersetzt werden muß. Bis zu einem gewissen Grade liegen die Dinge hier ebenso wie bei der Dissoziation in Kristallgittern, wo die Störstellen (verlagerte Atome oder Leerstellen) nicht in unveränderten Lagen bleiben, sondern durch das ganze Volumen des Kristalls wandern. Bei der Rotationsbewegung tritt an die Stelle der Translationsbewegung der Teilchenschwerpunkte eine Änderung ihrer Orientierungen, die den Charakter einer Art „Orientierungs-Selbstdiffusion" besitzt. Das Vorhandensein einer solchen Selbstdiffusion kann unmittelbar durch Einwirkung äußerer orientierender Kräfte auf den Körper, z. B. eines homogenen elektrischen Feldes bei Molekülen mit Dipolcharakter, nachgewiesen werden. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes konstanter Größe und Richtung wird der Körper entsprechend seiner Dielektrizitätskonstanten polarisiert. Der Versuch zeigt, daß letztere beim Überschreiten des CURIE-Punktes plötzlich ansteigt, z. B. bei HCl-Kristallen von 2,5 bei $T < 98^\circ$K auf 14 bei $T > 98^\circ$K (während die Dielektrizitätskonstante normalerweise mit zunehmender Temperatur monoton fällt). Dieser erhöhte Wert der Dielektrizitätskonstanten verschwindet jedoch bei elektrischen Wechselfeldern, deren Schwingungsperiode kleiner als eine bestimmte, für den betrachteten Körper charakteristische „elektrische Relaxationszeit" ist, die man offensichtlich als die Zeit anzusehen hat, während welcher die Moleküle eine Gleichgewichtsorientierung unverändert beibehalten. Wir werden im Kap. V beim Studium der elektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten auf diese Frage zurückkommen, wo, wie wir sehen werden, die Rotationsbewegung der Moleküle ebenso den Charakter von Schwingungen um sich verändernde Gleichgewichtsorientierungen beibehält wie in den Kristallen oberhalb der Temperatur des „Orientierungsschmelzens".

Wir erwähnen noch, daß die „Relaxationszeit" τ keine konstante Größe ist, sondern mit zunehmender Temperatur nach demselben Exponentialgesetz $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ abnehmen muß wie die Verweilzeit verlagerter Atome und Leerstellen.

III. DIE EIGENSCHAFTEN DER FLÜSSIGKEITEN UND DER SCHMELZMECHANISMUS

§ 1. Die Wechselbeziehungen zwischen festem und flüssigem Zustand

Die relative Volumenvergrößerung der meisten, besonders der einfachen Stoffe beim Schmelzen ist unbedeutend (ungefähr 10%). Allein bereits diese Tatsache beweist, daß die Anordnung der Flüssigkeitsteilchen, wenigstens in der Nähe der Schmelz- oder Kristallisationstemperatur, eine gewisse Ähnlichkeit mit der Anordnung dieser Teilchen in den entsprechenden festen Körpern aufweisen muß, wenn man von dem fundamentalen Unterschied absieht, der in der Formlosigkeit der Flüssigkeiten im Gegensatz zur Kristallstruktur der festen Körper (im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts) zum Ausdruck kommt.

Ferner zeigt das Experiment, daß die latente Schmelzwärme in der Regel sehr klein ist im Vergleich zur latenten Verdampfungswärme. So ist z. B. die latente Schmelzwärme von Natrium, Zink, Blei und Quecksilber (je Grammatom) gleich 630, 1800, 1170 und 560 Kalorien. Die Verdampfungswärme aber beträgt für diese Stoffe 23300, 27730, 46000 und 14200 Kalorien, d. h. ungefähr das 30- bis 40fache.

Dies bedeutet, daß beim Schmelzen eines Körpers die Bindungskräfte zwischen den Teilchen nur eine relativ geringe Schwächung erfahren, was mit der oben erwähnten sehr geringfügigen Vergrößerung der gegenseitigen Abstände der Teilchen sehr gut übereinstimmt[1]).

Schließlich zeigt das Experiment, daß die spezifische Wärme der Körper beim Schmelzen nahezu unverändert bleibt. Verändert sie sich, so in der Regel nach der Seite einer geringen Vergrößerung. Hieraus folgt, daß der Charakter der thermischen Bewegung in Flüssigkeiten, wenigstens in der Nähe der Schmelztemperatur, praktisch der gleiche bleibt wie in den festen Körpern, d. h., die thermische Bewegung besteht im wesentlichen aus kleinen Schwingungen der Teilchen um gewisse Gleichgewichtslagen. Bei zweiatomigen und komplizierteren Molekülen erfolgen außerdem Drehschwingungen um gewisse Gleichgewichtsorientierungen[2]).

Diese Tatsache ist ebenfalls in voller Übereinstimmung mit den beiden früher dargelegten, da eine unbedeutende Vergrößerung der Abstände zwischen den Teilchen, wie sie beim Schmelzen eines Kristalls auftritt, sich weder auf die Größe der Bindungskräfte noch auf den Charakter der thermischen Bewegung wesentlich auswirken kann.

In Tabelle 4 sind die Werte der spezifischen Wärme verschiedener ein- und zweiatomiger sowie einiger anderer, relativ einfacher Stoffe angeführt[3]).

---

[1]) Einer Vergrößerung des Volumens um 10% entspricht eine Vergrößerung der mittleren Abstände um nur 3,3%.

[2]) Siehe z. B.: A. Eucken, Handb. d. Exper.-Phys. 8/I, 344ff.

[3]) Die Zunahme der spezifischen Wärme bei konstantem Druck beim Überschreiten des Schmelzpunktes rührt in vielen Fällen von einer Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten her. So gilt z. B. für Quecksilber $c_v = 5{,}95$ im festen Zustande und 5,85 im flüssigen, für Natrium sind die entsprechenden Werte 6,71 und 6,62.

Tabelle 4

Stoff	Na	Hg	Pb	Zn	Al	H_2	Cl_2	Br_2	CH_4	HCl	NH_3	C_6H_6
c_p (fest)	7,6	6,7	7,2	7,2	6,8	11,3	14	14,1	10,6	12,27	12,2	26,6
c_p (flüssig)	8	6,7	7,7	7,9	6,25	13,10	16,2	17,12	13,5	14,73	18,4	30,1

Zu den drei dargelegten Tatsachen ist noch eine weitere hinzuzufügen: Die Flüssigkeiten halten, ähnlich wie die festen Körper, ohne zu zerreißen, sehr großen Dehnungskräften stand, wenn diese Kräfte zu einem allseitigen negativen Druck führen, der die Möglichkeit eines „Wegfließens" ausschließt. Ein solcher negativer Druck kann durch gleichzeitige Abkühlung einer Flüssigkeit (z. B. Quecksilber) und eines Gefäßes, das von der Flüssigkeit bei der (hohen) Ausgangstemperatur vollständig ausgefüllt wird (abgeschmolzenes Reagenzglas) hergestellt werden, wenn der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit größer ist als der des festen Körpers (Glas), aus dem das Gefäß besteht. Bereits 1911 zeigte MEYER[1]), daß Quecksilber auf diese Weise um 1,4% gedehnt werden kann. Dies entspricht einem negativen Druck in der Größenordnung von 100 at. Diese Grenze wird dabei nicht durch die Festigkeit des Quecksilbers gesetzt, das offensichtlich, ohne zu zerreißen, noch erheblich größere negative Drucke aushalten würde, sondern durch die Haftfestigkeit desselben an den Gefäßwänden (siehe Kap. VI).

Die letzte Feststellung hat für die Verwandtschaft des flüssigen Zustands mit dem festen (kristallinen) nicht solch wesentliche Bedeutung wie die ersten drei, obwohl sie mit diesen auch logisch zusammenhängt. In der Theorie von VAN DER WAALS wird angenommen, daß die Flüssigkeiten einem negativen Druck standhalten oder einen solchen leisten können. Diese Theorie gründet sich auf eine Verwandtschaft des flüssigen nicht mit dem festen, sondern mit dem gasförmigen Zustand und nimmt die prinzipielle Möglichkeit eines stetigen Übergangs vom flüssigen in den gasförmigen Zustand (oder umgekehrt) durch isotherme Ausdehnung oder Verdichtung auf theoretischen Isothermen an, die bei niedrigen Temperaturen zum Teil im Bereich negativer Drucke verlaufen (Abb. 13). Wegen der mechanischen Instabilität der Zwischenzustände, die durch Druckverringerung bei Volumenverkleinerung gekennzeichnet sind, findet der wirkliche Übergang vom einen Zustand zum anderen nicht auf der theoretischen Isothermen statt, die einer einheitlichen flüssig-gasförmigen Phase entspricht, sondern auf einer horizontalen Isothermen (punktierte Linie), die der Trennung des Systems in zwei ver-

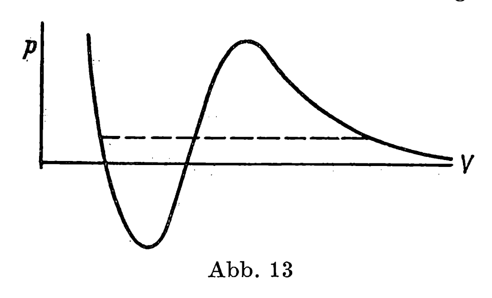


Abb. 13

[1]) J. MEYER, Abh. d. Deutschen Bunsenges., III/1, (Nr. 6), 1911.

schiedene Phasen (Flüssigkeit und gesättigter Dampf) und dem allmählichen Übergang des Stoffes aus der einen Phase in die andere entspricht. Diese Unstetigkeit im Übergang von einem Zustand in den anderen verschwindet bekanntlich erst oberhalb der kritischen Temperatur, wo die theoretischen Isothermen einen monotonen Charakter annehmen und so faktisch realisierbar werden.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine Verwandtschaft der Flüssigkeiten mit den realen Gasen dann besteht, wenn die Flüssigkeit eine hohe Temperatur, nahe der kritischen, besitzt und einem geringen Druck unterworfen ist, d. h., wenn sie eine relativ kleine Dichte besitzt (im Vergleich zur Dichte des festen Körpers bei niedrigen Temperaturen). Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß eine Flüssigkeit durch Anwendung hinreichend hoher Drucke bei beliebig hohen Temperaturen in den Kristallzustand überführt werden kann. Im Prinzip ist eine solche Kristallisation eines Stoffes durch hinreichend starke Verdichtung sogar bei Temperaturen, die oberhalb der kritischen[1]) liegen, möglich. Die zu dieser Verdichtung erforderlichen Drucke sind jedoch in der Regel im Laboratorium nicht erreichbar und treten nur im Innern von Planeten und Sternen auf.

SIMON gelang es übrigens, Wasserstoff und Neon (Stoffe, die durch besonders niedrige intermolekulare Bindungskräfte gekennzeichnet sind und daher unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei atmosphärischem Druck, erst bei sehr tiefen Temperaturen kristallisieren) durch Anwendung von Drucken in der Größenordnung einiger hundert Atmosphären bei überkritischen Temperaturen im kristallinen Zustande zu erhalten.

Es versteht sich von selbst, daß die bei überkritischen Temperaturen und entsprechend hohen Drucken erhaltenen Kristalle sich wesentlich von den gewöhnlichen Kristallen unterscheiden, die nicht nur ohne Anwendung derartiger äußerer Einwirkungen im stabilen Zustand existieren können, sondern sogar trotz derartiger Einflüsse (wie z. B. Dehnungskräften usw.).

Ist die Ähnlichkeit von Flüssigkeiten und Gasen bei hohen Temperaturen und nicht zu hohen Drucken, d. h. bei relativ großem spezifischen Volumen, eine unbestreitbare Tatsache, so ist andererseits die Ähnlichkeit von Flüssigkeiten und festen kristallinen Körpern bei Temperaturen, die in der Nähe der Kristallisationstemperatur liegen, und bei spezifischen Volumina, die dem spezifischen Volumen der zugehörigen Kristalle nahekommen, eine ebensolche unumstößliche Tatsache. Dadurch, daß die Flüssigkeiten eine Phase bilden, die zwischen der festen und der gasförmigen Phase liegt, zeigen sie natürlich eine stetige Skala von Übergangseigenschaften. Diese grenzt am einen Ende, im Gebiet hoher Temperaturen und großer spezifischer Volumina, an die festen Körper.

Es ist jedoch zu bemerken, daß bis in die letzte Zeit in der Physik und der physikalischen Chemie hauptsächlich die Verwandtschaft der Flüssigkeiten mit den Gasen und nicht mit den festen Körpern betont wurde. Diese

---

[1]) Entgegen der üblichen Definition der letzteren als einer Temperatur, oberhalb welcher sich der betreffende Stoff nur im gasförmigen Zustand befinden kann.

„Überspannung des Bogens" nach der Seite der „gasähnlichen" Eigenschaften erklärt sich zum Teil durch den Erfolg der VAN DER WAALSschen Theorie. Diese ermöglicht es, gewisse Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erklären, indem sie von der Vorstellung einer grundsätzlichen Stetigkeit zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand ausgeht, d. h. von der Möglichkeit, eine Flüssigkeit als ein reales Gas zu behandeln, das auf ein kleines Volumen verdichtet ist unter dem Einfluß des eigenen inneren Druckes, der durch die zwischen den Teilchen wirkenden Kohäsionskräfte hervorgerufen wird.

Ein anderer Grund dafür, daß die am Anfang dieses Paragraphen erwähnten Ähnlichkeiten zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand bei Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur nicht bemerkt oder ignoriert wurden, lag in einer Überschätzung des Strukturunterschieds (zwischen der kristallinen Struktur bei Festkörpern und der amorphen bei Flüssigkeiten) und derjenigen mechanischen Eigenschaften, die bei Einwirkung von Scherkräften (Schubelastizität bei festen Körpern und Liquidität bei Flüssigkeiten) auftreten.

Diese Unterschiede sind in der Tat nicht so groß, wie das bis vor kurzem angenommen wurde.

Erstens müssen wir die allgemein bekannte, oft jedoch vergessene Tatsache anführen, daß auch feste Körper eine gewisse, wenn auch sehr kleine, Liquidität besitzen und daß Flüssigkeiten auch eine Schubelastizität besitzen, die in der Regel jedoch durch ihre große Liquidität überdeckt wird. Diese Tatsache ist bei solchen Stoffen besonders offensichtlich, die, ähnlich wie Glas, bei der Abkühlung aus dem flüssigen stetig in den festen Zustand übergehen, wobei sie den amorphen Aufbau beibehalten. Es ist klar, daß in diesem Falle die Liquidität nicht plötzlich verschwindet und die Festigkeit an ihre Stelle tritt, sondern daß die Liquidität langsam abnimmt, wobei die neben ihr existierende Schubelastizität nicht entsteht, sondern nur zutage tritt.

Die kristallinen Festkörper zeigen ebenfalls eine Liquidität, die jedoch von einer etwas anderen Art als die der Flüssigkeiten und der amorphen Festkörper ist. Sie tritt dadurch in Erscheinung, daß unter der Wirkung hinreichend großer Scherkräfte eine plastische Deformation entstehen kann.

Zweitens zeigte die Anwendung des Verfahrens der Röntgenstrukturanalyse, daß die Anordnung der Teilchen in einer Flüssigkeit bei Temperaturen, die in der Nähe der Kristallisationstemperatur liegen, nicht vollständig willkürlich ist wie in Gasen. Sie ist vielmehr tatsächlich der regelmäßigen Anordnung, die bei der Kristallisation dieser Flüssigkeit entsteht, ganz ähnlich. Diese Tatsache, deren Feststellung wir hauptsächlich den Arbeiten des amerikanischen Physikers STEWART[1]) verdanken und die bei organischen Stoffen mit sehr langgezogenen Molekülen (bei den sogenannten „flüssigen Kristallen") sogar ohne Benutzung von Röntgenstrahlen sehr

---

[1]) W. G. STEWART, Phys. Rev. (2), **31**, 1, 1929; **31**, 174, 1929; **32**, 153, 1929; **35**, 726, 1930.

deutlich zu erkennen ist, kann in Analogie zu den Erscheinungen der Ordnungsvernichtung, die wir im vorhergehenden Kapitel betrachteten, gedeutet werden als ein Beibehalten eines gewissen Nahordnungsgrades in der Anordnung der Teilchen (und auch in ihrer gegenseitigen Orientierung, wenn diese Teilchen keine einfachen Atome sind) beim Schmelzen unter Wegfall der für den Kristallaufbau charakteristischen Fernordnung. Von diesem Standpunkt aus stellt das Schmelzen gar nicht eine so große Veränderung der Struktur dar, wie das unlängst noch angenommen wurde. Natürlich verliert die Flüssigkeit durch das Verschwinden der Fernordnung die Eigenschaften der Anisotropie, die für kristalline Körper charakteristisch ist, und wird vom makroskopischen Standpunkt aus amorph und in struktureller Hinsicht einem Gase ähnlich.

Es ist jedoch daran zu erinnern, daß die Mehrzahl der kristallinen Festkörper, die in der Natur gefunden oder technisch hergestellt werden, nicht die Form eines Einkristalles besitzen, sondern aus mikrokristallinen Aggregaten bestehen, die aus einer sehr großen Anzahl von außerordentlich kleinen und gegeneinander völlig unregelmäßig orientierten Kristallen gebildet werden. Vom grob makroskopischen Standpunkt aus sind solche mikrokristallinen Körper ebenso amorphe Körper wie die Flüssigkeiten. Die Röntgenogramme von Flüssigkeiten sind denen mikrokristalliner Körper ähnlich und können in allgemeinen Zügen gedeutet werden, wenn man von der Vorstellung ausgeht, daß eine Flüssigkeit aus einer sehr großen Anzahl ungeordnet orientierter Kriställchen von submikroskopischen Abmessungen besteht. Und gerade diese etwas grobe Vorstellung wurde auch von STEWART selbst eingeführt, der sie dadurch zu mildern versuchte, daß er den Terminus „außerordentlich kleine Kriställchen“ durch den verschwommeneren Begriff „gleichgeordnete (cybotaktische) Bereiche“ ersetzte.

Vom Standpunkt solcher Begriffe wie Fern- und Nahordnung in der Reihenfolge von Atomen verschiedener Sorten in binären Kristallen oder wie Orientierung der Moleküle in Kristallen vom HCl-Typ sind die „gleichgeordneten Bereiche“ von STEWART als unscharf umrissene Gebiete zu betrachten, die stetig ineinander übergehen und an deren Rändern die relative Anordnung der Teilchen oder ihre relative Orientierung einen gewissen Grad von Regelmäßigkeit beibehält.

Wenn man die Funktion $\xi(x, y, z)$, die den Ordnungsgrad in der Anordnung der Teilchenschwerpunkte in der Nähe des Punktes x, y, z der Flüssigkeit charakterisiert, in entsprechender Weise einführt, könnten die effektiven Abmessungen der „gleichgeordneten Bereiche“ von STEWART, d. h. der Bereiche einer lokalen Ordnung, mit Hilfe der Formel (10b) des vorhergehenden Kapitels bestimmt, d. h. durch den Kehrwert des Gradienten von ξ gemessen werden. Es ist zu beachten, daß der Ordnungsgrad der Orientierung der Moleküle dabei durch einen anderen Parameter ξ' charakterisiert werden muß, der im Prinzip nicht von ξ abhängt, so daß sich die effektiven Abmessungen der Ordnungsbereiche als völlig verschieden erweisen können, je nachdem, ob man die Abschätzung vom Standpunkt der Ordnung in der relativen Lage der Molekülschwerpunkte oder ihrer gegenseitigen

Orientierung durchführt. Einem Beispiel für diesen Unterschied begegneten wir bereits bei der Betrachtung der Frage des „Orientierungsschmelzens“ von Kristallen. Ein anderes, nicht weniger lehrreiches Beispiel stellen die „flüssigen Kristalle“ oder „anisotropen Flüssigkeiten“ dar, die durch einen geringen Ordnungsgrad in der Lage der Molekülschwerpunkte und durch einen hohen Ordnungsgrad in ihrer Orientierung charakterisiert sind. Bereiche, die mehr oder weniger regelmäßig orientierte Moleküle umfassen, werden in diesem Falle „Schwärme“ genannt. Wir stellen fest, daß derartige Stoffe bei Erwärmung zunächst aus dem normalen kristallinen Zustand in einen flüssigkristallinen übergehen, was dem gewöhnlichen Schmelzen entspricht, d. h. der Beseitigung der Fernordnung in der Lage der Molekülschwerpunkte, jedoch unter Beibehaltung eines bedeutenden Grades von „Fern“-Ordnung in ihrer Orientierung. Bei weiterer Erwärmung der so erhaltenen „flüssigen Kristalle“ verringert sich diese Orientierungsordnung allmählich und geht schließlich sprunghaft zu verschwindend kleinen Werten über, wodurch dann eine gewöhnliche amorphe Flüssigkeit entsteht. Dieses zweite Schmelzen kann man als ein Orientierungsschmelzen im früher betrachteten Sinne behandeln.

§ 2. Abschätzung des Einflusses von Volumen- und Temperaturänderungen auf die Eigenschaften fester und flüssiger Körper. Schmelzmechanismus

Aus dem Dargelegten folgt, daß der Unterschied zwischen dem flüssigen Zustand und dem festen, nicht nur dem amorphen, sondern auch dem kristallinen Zustand, nicht ein qualitativer, sondern eher nur ein quantitativer ist. In gewisser Beziehung, beispielsweise hinsichtlich der Dichte (des spezifischen Volumens), der Größe der Bindungskräfte und des Charakters der thermischen Bewegung, ist dieser Unterschied als unbedeutend anzusehen. In anderer Hinsicht, nämlich in bezug auf die Größe und zum Teil auch auf den Charakter der Liquidität sowie auf den Ordnungsgrad im Aufbau, d. h. die Anordnung und die Orientierung der Teilchen, ist dieser Unterschied so auffallend, daß er von uns nicht als ein quantitativer, sondern als ein qualitativer Unterschied aufgefaßt werden muß.

Das Hauptproblem einer molekular-kinetischen Theorie der Flüssigkeiten besteht darin, die scheinbare Nichtübereinstimmung zwischen den Unterschieden der ersten und der zweiten Art zu erklären. Es sind aber auch die Ursachen und der Mechanismus des Schmelz- und des Kristallisationsprozesses zu deuten, bei welchem ja diese Unterschiede plötzlich (d. h. sprunghaft) auftreten.

Eine weitere Aufgabe besteht in der Erklärung der stetigen Veränderungen, die verschiedene Eigenschaften der Flüssigkeiten bei Änderung der Temperatur und des Volumens (oder des Druckes) erfahren und die eine allmähliche Annäherung des flüssigen Zustandes an den gasförmigen im Maße der Temperaturerhöhung und der diese begleitenden Wärmeausdehnung der Flüssigkeit herbeiführen (wenn die letztere hierbei nicht der Wirkung besonders hoher Drucke unterworfen wird).

Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, daß bei der Betrachtung dieser Fragen die Rolle des spezifischen Volumens (oder des Druckes) als des Faktors, der neben der Temperatur den Zustand der Körper bestimmt, in der Regel aus dem einfachen Grunde unterschätzt wird, daß Temperaturveränderungen bei konstantem (oder mehr oder weniger konstantem) Druck experimentell bei weitem leichter und dabei in (vom Standpunkt der Wirkungen auf alle Eigenschaften des Körpers) weitaus breiteren Grenzen zu verwirklichen sind als Veränderungen des spezifischen Volumens bei konstanter Temperatur und veränderlichem Druck. Gar nicht zu sprechen davon, daß die Erzeugung negativer Drucke mit sehr großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, weshalb bis heute Untersuchungen an festen und flüssigen Körpern nur bei positiven Drucken durchgeführt wurden. Die Erzeugung sehr hoher Drucke und die Untersuchung der Eigenschaften fester und flüssiger Körper bei diesen Drucken ist ebenfalls eine durchaus nicht leichte Aufgabe. Die größten im Laboratorium erzeugten Drucke liegen nicht über 100000 at. Die Drucke aber, bei denen die verschiedenen Eigenschaften der Körper (im Laboratorium von BRIDGMAN) systematisch untersucht werden konnten, liegen sogar nur etwa bei 50000 at. Die Volumenverringerung der meisten Körper und insbesondere der Flüssigkeiten (soweit diese nicht in den festen Zustand übergehen) erreicht bei derartigen Drucken maximal 25%. Wir erwähnen zum Vergleich, daß die Volumenvergrößerung der festen Körper bei der Erwärmung von Null auf eine Temperatur in der Größenordnung von 1000° einschließlich der Ausdehnung beim Schmelzen ungefähr 10% beträgt. Eine solche Volumenvergrößerung würde bei konstanter Temperatur die Anwendung eines negativen Druckes in der Größenordnung von einigen 10000 at erfordern.

Wenn die experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Anwendung hoher positiver und insbesondere negativer Drucke verknüpft sind, nicht beständen, dann könnten wir durch Veränderung des spezifischen Volumens bei konstanter Temperatur die Eigenschaften der Flüssigkeiten beeinflussen. Wir könnten aber auch auf die Bildung derselben durch Schmelzen mit einer Vergrößerung des Volumens einen ebenso wirksamen Einfluß ausüben wie durch eine Temperaturänderung. Dieser Einfluß könnte sogar wirkungsvoller sein, wenn man berücksichtigt, daß das Intervall relativ klein ist, in dessen Grenzen allgemein Volumenänderungen der Körper ohne Verletzung ihres Zusammenhaltes möglich sind.

Zur Charakterisierung des Einflusses des spezifischen Volumens und der Temperatur auf die Eigenschaften der Flüssigkeiten führen wir einige orientierende Berechnungen aus. Diesen Berechnungen legen wir die Größe der Bindungskräfte zwischen den Teilchen, ihren Wirkungsradius und die effektiven Abmessungen der Teilchen zugrunde. Diese Abmessungen sind in den einfachsten Fällen von der Größenordnung einiger Ångström, d. h. einiger 10^{-8} cm. Der Wirkungsradius der Bindungskräfte besitzt die gleiche Größenordnung, der maximale Wert dieser Kräfte wird durch die Zerreißfestigkeit des Körpers, d. h. durch den maximalen negativen Druck, den der Körper aushalten kann, ohne in einzelne Teile zu zerreißen, gemessen oder

durch die latente Verdampfungswärme, d. h., grob gesagt, durch die Erhöhung der potentiellen Energie der Teile gegeneinander bei einem solchen Zerreißen. Die Tatsache, daß die Bindungskräfte bei einer Vergrößerung des normalen Abstandes zwischen den Teilchen eines festen Körpers (bei dem sich die letzteren gegenseitig „berühren") auf nur etwa das Doppelte oder auch noch weniger bereits praktisch verschwinden, zeigt, daß das Volumen eines festen oder flüssigen Körpers nur um wenige Vielfache vergrößert werden kann, ohne seinen Zusammenhang zu verletzen, d. h., ohne ihn in einzelne Teilchen zu zerreißen. Wir bemerken zum Vergleich, daß nach der VAN DER WAALSschen Theorie das kritische Volumen nur dreimal größer ist als das maximale Volumen der Moleküle selbst (wenn man diese als feste Kügelchen betrachtet). Eine Berechnung, die auf einer genaueren Betrachtung der Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie U zweier Atome oder Moleküle von ihrem gegenseitigen Abstand r (Abb. 1, Kap. I) beruht, zeigt, daß die Anziehungskräfte $F = -dU/dr$ zwischen den Teilchen ihren maximalen Wert, der der Bedingung $d^2U/dr^2 = 0$ entspricht, bei einem Abstand $r = r_1$ annehmen, der nur um $10\cdots20\%$ größer ist als der Gleichgewichtsabstand $r = r_0$, der der Relation $dU/dr = 0$ entspricht (und größenordnungsmäßig einige Ångström beträgt).

Hieraus folgt, daß ein negativer Druck, wie er bei einer allseitigen Dehnung des Körpers und bei Gleichgewicht der Dehnungskräfte entsteht, bei einer Vergrößerung der linearen Abmessungen um $10\cdots20\%$ (d. h. einer Volumenvergrößerung von $30\cdots60\%$) einen maximalen Wert erreicht.

Die Größe dieses maximalen negativen Druckes, dem ein Körper prinzipiell unterworfen werden kann, ohne zu zerreißen, kann durch die bekannte Formel $p = -K \cdot \Delta V/V_0$ abgeschätzt werden, die genaugenommen nur auf kleine Volumenänderungen angewendet werden darf. Es wird jedoch kein wesentlicher Fehler in der Größenordnung auftreten, wenn man in diese Formel $\Delta V/V_0 \approx 1/3$ einsetzt, wobei man den normalen Wert des Kompressionsmoduls (oder des Moduls der allseitigen Dehnung) K beibehält. Für die Mehrzahl der festen Körper besitzt dieser Modul einen Wert in der Größenordnung von $10^{11} \cdots 10^{12}$ dyn/cm², für Flüssigkeiten ist er um ein Mehrfaches kleiner. Hieraus folgt, daß die Zerreißfestigkeit der Festkörper und der Flüssigkeiten einen Maximalwert von 10^5 negativen Atmosphären besitzt. Wir stellen aber fest, daß dieser Wert bei einseitiger Dehnung der festen Körper, die experimentell leichter zu verwirklichen ist als die allseitige Dehnung, in der Regel um das 100fache kleiner ist. Dies ist dadurch zu erklären, daß ein Zerreißen nicht plötzlich im gesamten Körpervolumen auftritt, sondern zunächst an irgendeiner Defektstelle beginnt, z. B. am Ende irgendeines kleinen Risses, wo eine starke lokale Überspannung auftritt, die den theoretischen Festigkeitsgrenzwert erreicht, während die mittlere elastische Spannung im gesamten Körper noch sehr weit von dieser Grenze entfernt ist.

Wenn dies nicht eintreten würde, d. h., wenn sich der Körper vollständig gleichmäßig dehnen und ein Zerreißen gleichzeitig im gesamten Volumen auftreten würde, dann wäre dieses Zerreißen völlig äquivalent einer Verdampfung des Körpers, jedoch nicht unter dem Einfluß einer Erwär-

mung, sondern unter dem Einfluß einer Dehnung bei einer Temperatur, die im Prinzip beliebig nahe am absoluten Nullpunkt liegen kann.

Es ist selbstverständlich, daß unter diesen Bedingungen die maximale elastische Energie des Körpers $\frac{1}{2} K \frac{(\Delta V)^2}{V_0} = \frac{1}{2} |p| \Delta V$ gleich der latenten Verdampfungswärme desselben ist. Beziehen wir die letztere auf die Volumeneinheit ($V_0 = 1$) und setzen wir $\Delta V \approx V_0/3 = 1/3$, so sehen wir, daß sie annähernd um eine Größenordnung kleiner als der Kompressionsmodul, d. h. gleich $10^{10} \cdots 10^{11}$ erg/cm³ oder $10^2 \cdots 10^3$ cal/cm³ ist. Dieses Resultat stimmt mit den Versuchsergebnissen überein[1]).

Wir stellen noch fest, daß eine andere, für jeden Stoff charakteristische Größe, nämlich seine kritische Temperatur T_0, näherungsweise als die Temperatur definiert werden kann, bei der die mittlere kinetische Energie der Teilchen kT_0 gleich der Energie ist, die zum Trennen der Teilchen voneinander aufgewandt werden muß, d. h. mit anderen Worten, gleich der latenten Verdampfungswärme, bezogen auf ein Teilchen. Verstehen wir also unter V_0 das Molvolumen des Körpers (d. h. das Volumen, das von $N = 6 \cdot 10^{23}$ Molekülen bei $p = 0$ eingenommen wird), so können wir

$$N k T_0 \approx \gamma K V_0$$

setzen, wobei γ ein Faktor in der Größenordnung von $\frac{1}{5} \cdots \frac{1}{10}$ ist. Setzen wir $V_0 \approx 10$ und $K = 10^{11} \cdots 10^{12}$, so erhalten wir $T_0 \approx 10^2 \cdots 10^4$. Die kritischen Temperaturen der Mehrzahl aller Stoffe liegen in diesem Intervall.

Kehren wir zum Hauptproblem der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten zurück, wie es am Anfang dieses Paragraphen formuliert wurde, so haben wir vor allem folgende Fragen, die in einer etwas anderen Form oben bereits gestellt wurden, zu klären:

1. Woher kommt die rapide Verringerung des Ordnungsgrades im Aufbau des Körpers sowie die plötzliche Vergrößerung seiner Liquidität beim Schmelzen, obwohl die Temperatur (unmittelbar vor und nach dem Schmelzen) konstant bleibt und das Volumen sich nur unbedeutend vergrößert?

2. Wovon hängt das Schmelzen selbst ab, d. h., warum tritt es überhaupt bei isobarer Erwärmung oder bei isothermer Ausdehnung des Kristalls ein?

3. Warum ist das Schmelzen mit einem sprunghaften Anwachsen der Entropie und des Volumens verknüpft, d. h., warum stellt es einen Übergang erster Art dar und nicht einen solchen zweiter Art, wie z. B. die Umordnungsprozesse in binären Kristallen?

Stützen wir uns auf die Ergebnisse, auf die uns das Studium der Ordnungs- und Unordnungserscheinungen in kristallinen Körpern führte, so können wir auf diese Fragen folgende vorläufige Antworten geben:

---

[1]) N. v. Raschevsky (Zs. f. Phys. **40**, 214, 1927) versuchte, diese Größe der latenten Verdampfungswärme gleichzusetzen. Wir bemerken noch, daß $\frac{1}{2} K \frac{(\Delta V)^2}{V_0}$ etwa ein Drittel der latenten Schmelzwärme beträgt, wenn wir unter ΔV die Volumenvergrößerung beim Schmelzen verstehen.

1. Der Ordnungsgrad in der Lage der Molekülschwerpunkte oder in ihrer gegenseitigen Orientierung zeigt bis zum Schmelzpunkt die Tendenz zu fallen. Mit Erhöhung der Temperatur oder Zunahme des Volumens äußert sich diese Tendenz immer stärker. Der Prozeß der Ordnungsstörung hat selbstbeschleunigenden oder, wie man auch sagt, „kooperativen" Charakter in dem Sinne, daß eine weitere Verringerung des Ordnungsgrades einen um so kleineren Energieaufwand erfordert, je stärker die Ordnung bereits verletzt ist. Für eine praktisch vollständige Beseitigung der Fernordnung ist unter diesen Bedingungen, wie wir wissen, eine äußerst geringfügige Erhöhung der Temperatur oder Vergrößerung des Volumens hinreichend.

Es ist festzustellen, daß die bei konstantem Druck erfolgende Wärmeausdehnung einen Faktor darstellt, der die Beseitigung der Fernordnung erleichtert und beschleunigt. Die Volumenvergrößerung beim Schmelzen aber kann gleichzeitig als unmittelbare Ursache und auch als unmittelbare Folge dieser Beseitigung betrachtet werden.

Die plötzliche Vergrößerung der Liquidität beim Schmelzen ist in großen Zügen wie folgt zu erklären:

Die Liquidität des Körpers, d. h. seine Fähigkeit, bei Einwirkung minimaler Kräfte ohne Veränderung seines Volumens beliebig seine Form zu verändern, setzt die Möglichkeit einer individuellen Verschiebung seiner Teilchen voraus. Diese individuelle Verschiebung erfordert jedoch die Existenz einer, wenn auch geringen, „Freizügigkeit" in Form des sogenannten „freien" Volumens. In kristallinen Körpern ist dieses freie Volumen außerordentlich klein und wird durch eine relativ geringe Anzahl von „Leerstellen" und zum Teil durch die allgemeine Wärmeausdehnung gebildet. Der geringe Volumenzuwachs beim Schmelzen reicht bereits aus, um das für die Liquidität erforderliche freie Volumen zu bilden. So beginnt eine Menschenmenge, die unbeweglich in einem geschlossenen Raum eingepreßt ist, schnell aus diesem durch die geöffneten Türen herauszuströmen, wenn sie nur ein wenig gelockert wird durch Entfernen eines ganz kleinen Teiles der Menschen.

Die weit verbreitete Vorstellung, daß die Liquidität der Flüssigkeiten auf dem Fehlen der Schubelastizität, d. h. auf einem Nullwerden des Schubmoduls beruhe, ist, wie bereits oben erwähnt wurde, (vielleicht mit Ausnahme des flüssigen Heliums) falsch. Die Liquidität der Flüssigkeiten schließt die Schubelastizität nicht aus, sondern verdeckt sie nur. Dieses Ergebnis folgt erstens aus der Existenz eines stetigen Überganges vom flüssigen in den festen amorphen Zustand bei vielen Stoffen. Trotz des Beibehaltens einer gewissen Liquidität besitzen diese eine deutlich ausgeprägte Formelastizität. Zweitens folgt dies aus der Tatsache, daß die Bindung zwischen den Flüssigkeitsteilchen in der Nähe der Kristallisationstemperatur nahezu die gleiche bleibt wie unterhalb derselben. Unter solchen Bedingungen ist die Möglichkeit eines Verschwindens des Schubmoduls im allgemeinen auszuschließen, obwohl dieser Modul natürlich bei Flüssigkeiten kleiner als bei festen Körpern ist, bei denen er, nebenbei bemerkt, bei Erhöhung der Temperatur vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt in der Regel um ein Mehrfaches kleiner wird. Eine analoge, aber schwächere Verringerung erfährt auch der

Kompressionsmodul der festen Körper; beim Schmelzen von Festkörpern wird er um ein Mehrfaches kleiner (jedoch nur bei gewöhnlichen Bedingungen; bei hohen Drucken ist eine solche Verringerung nicht zu beobachten).

Die Möglichkeit einer Verbindung zwischen der Formelastizität und der Liquidität wird im einzelnen von uns im folgenden Kapitel untersucht werden. Hier erwähnen wir nur die Tatsache, daß diese Verbindung durch ein mehr oder weniger schnelles Verschwinden oder durch zeitliche „Relaxationen" der elastischen Spannungen, die durch die gegebenen Deformationen hervorgerufen werden, charakterisiert wird und daß das rapide Anwachsen der Liquidität beim Schmelzen vor allem durch plötzliche Beschleunigung dieser Relaxationsprozesse erfolgt.

2. Betrachten wir das Schmelzen als einen Prozeß der Ordnungsstörung, so ist die Unvermeidlichkeit seines Eintretens bei Erhöhung der Temperatur oder Vergrößerung des Volumens (bei konstanter, aber von Null verschiedener Temperatur) in genau der gleichen Weise zu erklären wie der Prozeß der Beseitigung der Fernordnung in der alternierenden Anordnung der Atome verschiedener Sorten in binären Legierungen oder der Prozeß der Desorientierung der Moleküle in Kristallen der Typs HCl oder CH_4. Eine Ordnungsstörung, insbesondere die mit dem Schmelzen zusammenhängende Ordnungsstörung, rührt vom Einfluß der thermischen Bewegung her. Die Vergrößerung des Volumens verstärkt diesen Einfluß, da sie die diesem Einfluß entgegenwirkenden Kräfte verkleinert. Mit anderen Worten, das Kristallgitter wird bei hohen Temperaturen thermodynamisch instabil, wobei diese Instabilität um so früher, d.h. bei um so niedrigeren Temperaturen, eintritt, je größer das Volumen des Körpers ist. Es ist im übrigen anzunehmen, daß auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ein beliebiges Gitter in seine Bestandteile zerfallen würde, wenn es möglich wäre, dieses einer allseitigen Dehnung bis zur theoretischen Festigkeitsgrenze (d. h. um $30 \cdots 50\%$) zu unterwerfen.

Der Schmelzprozeß kann auch von anderen Gesichtspunkten aus betrachtet werden, insbesondere vom Standpunkt des ihn begleitenden Auftretens oder Anwachsens der Liquidität. Da letztere mit der lockeren und weniger regelmäßigen Struktur der Flüssigkeit zusammenhängt, führt diese „mechanische" Betrachtungsweise unmittelbar auf den obigen „strukturellen" Standpunkt.

Diese Frage wird unten ausführlicher betrachtet werden.

3. Der sprunghafte Charakter des Schmelzprozesses als einer Umwandlung erster Art kann auf einige — formal verschiedene, im Grunde aber äquivalente — Arten aus dem Wesen der Umwandlung selbst erklärt werden. Vom strukturellen Standpunkt aus führt dies auf den „kooperativen Effekt", der bei jedem Prozeß der Ordnungsstörung in Erscheinung tritt und dadurch zum Ausdruck kommt, daß der Prozeß der Ordnungsauflösung mit der Verringerung des restlichen Ordnungsgrades erleichtert wird. Im § 3 des vorigen Kapitels wurde an einem einfachen Beispiel gezeigt, daß der Vorgang der Ordnungsstörung bei einem gewissen *endlichen* Ordnungsgrad abreißen kann, wobei der Prozeß den Charakter einer Umwandlung erster Art annimmt. Es ist anzunehmen, daß diese Art von Ordnungsverringerung in der

Lage der Teilchenschwerpunkte des Kristalls bei der Annäherung an den Schmelzpunkt auftritt.

Betrachtet man den Ordnungsgrad nicht als einen unabhängigen Parameter, der den Zustand (die Struktur) des Körpers unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts charakterisiert, sondern als eine bestimmte Funktion der Temperatur und des Volumens $\xi = \bar{\xi}(T, V)$, die durch die Minimumsbedingung für die freie Energie definiert wird, so kann man zur Klärung der Ursachen für die Sprunghaftigkeit des Schmelzprozesses ausgehen von einer Untersuchung der Abhängigkeit des Druckes p von T und V oder des Volumens V von T und p, wie dies in der VAN DER WAALSschen Theorie für den Übergang vom flüssigen Zustand in den gasförmigen oder umgekehrt geschieht. Dazu ist es notwendig, erstens einen stetigen Übergang aus dem festen kristallinen Zustand in den flüssigen amorphen als prinzipiell möglich anzusehen (entsprechend der prinzipiellen Möglichkeit einer stetigen Verkleinerung des Ordnungsgrades im Aufbau des Körpers) und zweitens zu zeigen, daß ein solcher stetiger Übergang unvermeidlich mit einer Reihe von instabilen Zwischenzuständen verbunden ist. Ein Prototyp einer solchen „virtuellen", d. h. theoretisch denkbaren, aber nicht zu verwirklichenden oder, richtiger, nur in einem beschränkten Maße zu verwirklichenden[1]) Umwandlung, ist der Übergang vom flüssigen Zustand in den gasförmigen auf einer Isothermen der VAN DER WAALSschen Theorie unterhalb der kritischen Temperatur (Abb. 13). Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß auch die Isothermen $p(V)$ solcher Körper, die einen CURIE-Punkt besitzen, d. h. bei denen der Prozeß der Ordnungsauflösung stetig ablaufen kann, wenn man sie bei konstantem Druck erwärmt, einen analogen Charakter besitzen können, der in Wirklichkeit die Möglichkeit eines stetigen isothermen Übergangs ausschließt.

Es ist zu beachten, daß die VAN DER WAALSsche Theorie einen stetigen Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand nicht nur auf den Isothermen (unterhalb der kritischen Temperatur), sondern auch auf den Isobaren $V(T)$ bei Drucken, die oberhalb der kritischen liegen, ausschließt. In der Tat besitzen diese Isobaren (die aus irgendeinem Grunde nie in den Lehrbüchern angeführt sind) eine Form, wie sie in Abb. 14 wiedergegeben ist. Von diesen entspricht die am weitesten rechts liegende einem überkritischen Druck $p > p_1$ und die beiden linken unterkritischen Drucken. Das Intervall OA stellt die gewöhnliche Wärmeausdehnung der Flüssigkeit dar. Das

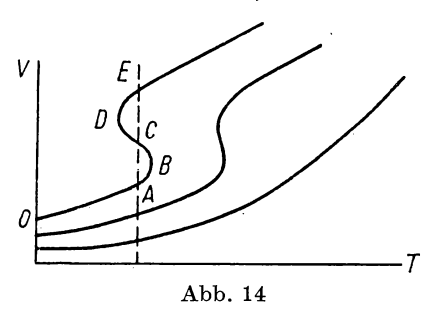


Abb. 14

[1]) Wir denken hierbei an die Möglichkeit, einen thermodynamisch instabilen Zustand, z. B. eine Flüssigkeit im unterkühlten oder überhitzten Zustand, ziemlich lange Zeit aufrechtzuerhalten.

Intervall AB, das dem überhitzten Zustand der letzteren entspricht, ist ebenso wie auch das Intervall ED, das unterkühltem (oder übersättigtem) Dampf entspricht, nur teilweise zu realisieren. Die Zustände, die im Intervall zwischen den Punkten B und D liegen und einen negativen Wert des Ausdehnungskoeffizienten besitzen, sind völlig instabil[1]).

Der reale Übergang vom flüssigen Zustand in den gasförmigen vollzieht sich daher nicht stetig auf einer der theoretischen Isothermen $ABCDE$, sondern unter Trennung der ursprünglich einheitlichen Phase in zwei Phasen: in Flüssigkeit und gesättigten Dampf, und zwar bei einer konstanten Temperatur, die das thermodynamische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestimmt und in der Zeichnung durch die punktierte Gerade dargestellt ist. Die Lage dieser Geraden in Abb. 14 kann nicht aus einfachen geometrischen Überlegungen bestimmt werden wie die Linie der realen (zweiphasigen) Umwandlung auf der VAN DER WAALSschen Isothermen in Abb. 13.

Ersetzen wir das Volumen des Körpers durch seine Entropie S und tragen wir diese auf der Ordinatenachse an Stelle des Volumens V auf, so erhalten die Isobaren $S(T)$ der VAN DER WAALSschen Theorie die gleiche Form wie die Isobaren $V(T)$. Setzen wir nämlich in die Gleichung $T\,dS = dE + p\,dV$ die Ausdrücke $E = -\frac{a}{V} + c_v T$ und $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ ein, die aus der Theorie von VAN DER WAALS folgen, so erhalten wir

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}\,dV,$$

d. h.

$$S = c_v \ln T + R \ln (V - b) + \text{const.}$$

Wir erkennen hieraus, daß sich die Entropie im Grunde in der gleichen Weise verändert wie das Volumen, daß sie also im T-S-Diagramm bei unterkritischen Drucken die charakteristischen S-förmigen Kurven (allerdings wegen des zusätzlichen Gliedes $c_v \ln T$ mit einer etwas größeren Neigung) bildet. Hierbei schneidet die vertikale Gerade, die die Schmelztemperatur darstellt, den S-förmigen Teil der entsprechenden theoretischen Isobaren in zwei gleiche Teile, ähnlich wie der Druck des gesättigten Dampfes den wellenförmigen Bereich der p-V-Isotherme in Abb. 13 in zwei gleiche Teile schneidet. Dieses Ergebnis folgt aus der Tatsache, daß für $p = \text{const}$ das die Änderung der Enthalphie $I = E + pV$ darstellende Integral $\int_{S_A}^{S_E} T\,dS$ beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand auf der theoretischen Kurve den gleichen Wert haben muß wie beim tatsächlichen Übergang auf der Geraden, längs welcher stets thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen besteht. Es ist zu beachten, daß der Teil der T-S-Isobaren, der durch eine Verkleinerung der

---

[1]) Negative Werte des Wärmeausdehnungskoeffizienten hängen nicht unbedingt mit instabilen Zuständen zusammen (wie dies z. B. aus der Verringerung des spezifischen Volumens des Wassers im Intervall von 0 bis 4° C hervorgeht).

Entropie bei wachsender Temperatur, d. h. durch negative Werte der spezifischen Wärme c_p, charakterisiert ist, ebenso einem instabilen Zustand entspricht wie der Teil der p-V-Isotherme, der durch ein Anwachsen des Druckes bei Verkleinerung des Volumens, d. h. durch negative Werte des Kompressionskoeffizienten, gekennzeichnet ist.

Wenn wir zeigen können, daß die theoretischen p-V-Isothermen oder T-S-Isobaren für einen virtuellen „fest-flüssigen“ oder „kristallin-amorphen“ Körper, der stetig (unter allmählicher Abnahme des Fernordnungsgrades auf Null) aus dem fest-kristallinen Zustand in den flüssig-amorphen übergeht, die Form der Kurven in Abb. 13 oder 14 besitzen, so wird hierdurch von selbst die Ursache des sprunghaften Charakters erklärt, der für die realen Schmelz- und Kristallisationsprozesse bezeichnend ist[1]).

§ 3. Leerstellen- und Dissoziationsschemata des Schmelzprozesses

Wir gehen zur quantitativen Untersuchung der Natur des flüssigen Zustandes und des Mechanismus des Schmelzprozesses über und beginnen mit der Betrachtung solcher Lösungsversuche, die vom strukturellen Standpunkt ausgehen, d. h. sich auf die Einführung eines gewissen Parameters gründen, der den Ordnungsgrad in der Anordnung der Teilchen des Körpers kennzeichnet, und die die Abhängigkeit dieses Parameters von der Temperatur (und auch vom Volumen oder vom Druck) untersuchen. Dabei wird eine stetige Veränderung dieses Parameters von 1 (Kristall) bis 0 (Flüssigkeit bei der Schmelztemperatur oder bei extrem hohen Temperaturen) als prinzipiell möglich, d. h. als logisch vorstellbar, angenommen.

Diese Versuche (die die Bezeichung Theorie allerdings noch nicht ganz verdienen) können wir in zwei Gruppen aufteilen, je nachdem, welche Ordnung sie betrachten — die „Fernordnung“ ξ oder die „Nahordnung“ η. Genaugenommen sind beide Formen der Ordnung natürlich zusammen zu betrachten. Noch besser wäre es, den Ordnungsgrad in allgemeiner Form als eine Funktion der Koordinaten $\xi(x, y, z)$ zu betrachten und nicht von einer Fern- oder Nahordnung zu sprechen, sondern von „effektiver Entfernung“ der Ordnung im Sinne der Formel (10b) des vorigen Kapitels.

Eine äußerst einfache Theorie des Aufbaus der einfachen (einatomigen) Flüssigkeiten und des Schmelzens der entsprechenden Kristalle wurde von mir im Jahre 1932 entwickelt[2]). Diese gründete sich auf die Vorstellung, daß die Störung der Fernordnung im Kristall zu „Leerstellen“, d. h. zu unbesetzten Plätzen des Kristallgitters, führt und daß das Schmelzen dann

---

[1]) L. LANDAU erhielt das gleiche Resultat aus einer Betrachtung der Symmetrieänderungen der Struktur beim Schmelzen. Hierbei beschränkte er sich jedoch von vornherein durch den Charakter der angewandten thermodynamischen Methode auf den thermodynamisch stabilen Zustand, wobei er die Möglichkeit einer Unterkühlung von Flüssigkeiten oder einer Überhitzung kristalliner Körper ignorierte.

[2]) In einem Vortrag, der nicht gedruckt worden ist.

beginnt, wenn die relative Anzahl dieser Leerstellen größer ist als ein bestimmter Grenzwert, der mehr oder weniger willkürlich angesetzt ist. Im Jahre 1939 wurde diese Theorie in einer Arbeit von BRESLER[1]) und, unabhängig von diesem, in einer Arbeit von FRANK weiterentwickelt.

Bei der Bestimmung der Leerstellenanzahl N' in einem Kristallgitter, das N-Atome besitzt, ging ich von den Überlegungen aus, die bereits im ersten Kapitel betrachtet wurden, wobei ich diese zur Berücksichtigung der Tatsache, daß N' nicht sehr klein gegenüber N sein muß, etwas genauer formulierte. Unter diesen Voraussetzungen ist die Gesamtzahl der Gitterplätze, der besetzten wie auch der freien (wenn wir nur die inneren Plätze berücksichtigen), gleich $N + N'$. Dementsprechend ist die Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten der Fehlstellen nicht gleich $\frac{N!}{N'!\,(N - N')!}$, sondern gleich $\frac{(N + N')!}{N!\,N'!}$. Der Logarithmus dieses Ausdrucks ist gleich der Entropie S des entsprechenden Zustandes, dividiert durch die BOLTZMANN-Konstante k. Nehmen wir an, daß die zur Bildung einer Leerstelle notwendige Energie gleich dem konstanten Wert U' ist, so erhalten wir für die freie Energie des Kristalls den Ausdruck

$$F = N'U' - kT \ln \frac{(N + N')!}{N!\,N'!}, \tag{1}$$

dessen Minimum man für den durch folgende Formel definierten Wert von N' erhält:

$$\frac{N'}{N + N'} = e^{-\frac{U'}{kT}},$$

d. h. für

$$N' = \frac{N}{e^{\frac{U'}{kT}} - 1}. \tag{1a}$$

Hierbei kann der Fernordnungsgrad ξ als das Verhältnis von N zu $N + N'$, d. h. als

$$\xi = \frac{N}{N + N'} = 1 - e^{-\frac{U'}{kT}} \tag{2}$$

bestimmt werden.

In seiner Arbeit definiert BRESLER den Ordnungsgrad etwas anders, nämlich als die z-te Potenz des vorhergehenden Ausdrucks:

$$\eta = \xi^z = \left(1 - e^{-\frac{U'}{kT}}\right)^z, \tag{2a}$$

wobei z die Koordinationszahl des Gitters ist, d. h. die Anzahl der Gitterplätze, die in unmittelbarer Nähe eines derselben liegen. Diese Definition

[1]) S. E. BRESLER, Acta Physicochim. USSR, **10**, 491, 1939.

des Ordnungsgrades beruht darauf, daß die Größe η die Wahrscheinlichkeit für die Substitution durch die Atome aller z-Plätze, die den betrachteten umgeben, darstellt[1]).

Beide Definitionen des Ordnungsgrades — mit Hilfe des Parameters ξ oder mit η — wären einander völlig äquivalent, wenn die Energie der Leerstellenbildung U' tatsächlich eine konstante Größe wäre, wie das von mir vorausgesetzt wurde. BRAGG und WILLIAMS folgend, nimmt nun BRESLER an, daß U' mit einer Verkleinerung des Ordnungsgrades η nach dem linearen Gesetz

$$U' = U_0 + U_1 \eta \tag{2b}$$

abnimmt, wobei er zum Unterschied von BRAGG und WILLIAMS die Größe U_0 als von Null verschieden voraussetzt. Es ist darauf hinzuweisen, daß bei einer solchen Definition von U' das Produkt $N' U'$ im Ausdruck (1) für die freie Energie durch das Integral

$$E = \int_0^{N'} U' \frac{d\eta}{dx} dx$$

zu ersetzen ist, wo x die veränderliche Leerstellenzahl ist, die mit ξ durch die Formel $x = N(\xi - 1)$ und mit η durch die Relation $x = N\left(\eta^{\frac{1}{z}} - 1\right)$ verküpft ist.

Die Gleichungen (2a) und (2b) definieren η implizit als Funktion der Temperatur. Für $z = 1$ und $U_0 = 0$ erhält man für η die Gleichung

$$\eta = 1 - e^{-\frac{U_1 \eta}{kT}},$$

die mit einer Gleichung der Theorie von FOWLER für die Rotation der Moleküle in einem Molekülkristall übereinstimmt (vgl. § 5 des vorangegangenen Kapitels).

Die Abhängigkeit der Größe η von T, die durch die Formeln (2a) und (2b) bestimmt wird, kann graphisch durch die Schnitte der Kurve

$$\eta = \left(1 - e^{-x}\right)^z$$

mit der Geraden

$$\eta = \frac{kT}{U_1} x - \frac{U_0}{U_1}$$

$$\left(x = \frac{U'}{kT} = \frac{U_0 + U_1 \eta}{kT}\right)$$

ermittelt werden. Diese Linien sind in Abb. 15 dargestellt, wobei die Geraden für vier verschiedene Temperaturen eingezeichnet sind (ihre Neigung ist der Temperatur proportional). Die Kurve besitzt einen Wendepunkt

---

[1]) BRESLER ersetzt fälschlich $N + N'$ durch N und N durch $N - N'$. Im Ergebnis erhält er deshalb an Stelle der Formel (2): $\xi = \dfrac{1}{1 + e^{-\frac{U'}{kT}}}$.

$d^2\eta/dx^2 = 0$ an der Stelle $x = \ln z$ (in der Abbildung mit dem Buchstaben Q bezeichnet).

Bei niedrigen Temperaturen schneidet die Gerade die Kurve in nur einem Punkte C, für den η nahezu gleich 1 ist. Bei hohen Temperaturen schneidet sie ebenfalls in einem einzigen Punkte D, der einem η-Wert nahezu gleich Null entspricht. Exakt kann η nur für $T = \infty$ verschwinden, so daß wir aus der BRESLERschen Gleichung keinen CURIE-Punkt erhalten. Im Temperaturbereich zwischen den Werten T_1 und T_2, denen in Abb. 15 die punktierten Geraden entsprechen, die die Kurve im Punkt A bzw. B berühren, erhalten wir für jede Temperatur jedoch drei Schnittpunkte mit einem kleinen, einem mittleren und einem großen Ordnungsgrad $(\eta_1 < \eta_2 < \eta_3)$.

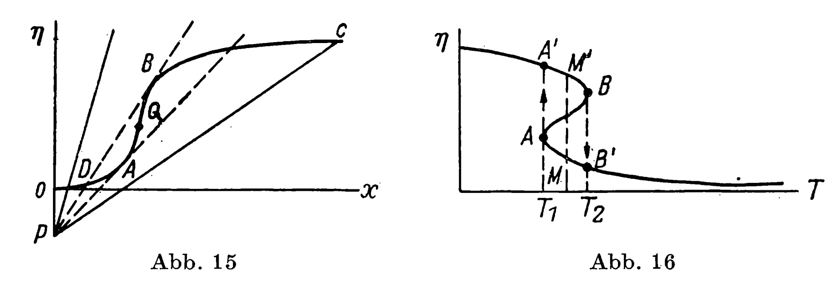


Abb. 15 Abb. 16

Hieraus ist ersichtlich, daß die Abhängigkeit der Größe η von der Temperatur durch eine Kurve dargestellt werden kann, wie sie in Abb. 16 gezeichnet ist. Bei Erhöhung der Temperatur kann der Ordnungsgrad nur bis zu dem Wert, der dem Punkte B entspricht, stetig fallen; danach geht er sprunghaft in den Punkt B' über und strebt dann für $T \to \infty$ asymptotisch gegen Null. Bei langsamer Erniedrigung der Temperatur wäre es möglich, den Ordnungsgrad bis zu dem dem Punkt A entsprechenden Wert zu bringen, worauf eine sprunghafte Vergrößerung desselben bis zum Punkte A' erfolgt. Wir erhalten somit die Hysteresisschleife, die das Gebiet der instabilen Zustände umfaßt, die durch eine Erhöhung des Ordnungsgrades (d. h. eine Verkleinerung der Entropie) bei Erhöhung der Temperatur charakterisiert sind.

Das Gebiet links von der Schleife ($\eta \approx 1$) entspricht dem kristallinen Zustand[1]). Die rechte Hälfte des Intervalls $A' B$ entspricht dem überhitzten Kristall, die linke Hälfte von $B' A$ der unterkühlten Flüssigkeit. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen entspricht einer gewissen Zwischentemperatur $T_1 < T_{1,2} < T_2$, die aus der Bedingung der Gleichheit der Energien $F_1 = F_2$ bestimmt wird und in der Abbildung durch die vertikale Gerade $M M'$ dargestellt wird. Diese Temperatur stellt auch die Schmelz- oder Kristallisationstemperatur unter Bedingungen dar, die eine

---

[1]) Es ist zu bemerken, daß der Ordnungsgrad für dieses Gebiet deshalb nicht als klein betrachtet werden kann, weil ein kleiner Wert von η einen sinnlosen Zustand, nämlich das Vorherrschen leerer Gitterplätze gegenüber besetzten, bedeuten würde.

Unterkühlung der Flüssigkeit oder eine Überhitzung des Kristalls ausschließen.

BRESLER versuchte nicht, die Schmelztemperatur oder andere Größen, die mit dem Schmelzen zusammenhängen oder das Verhalten der festen und flüssigen Phase im einzelnen charakterisieren, zu berechnen. Es beschränkte sich darauf, die erhaltenen allgemeinen Ergebnisse auf das Problem der Kinetik des Kristallisationsprozesses anzuwenden. Zu dieser Frage kehren wir etwas später zurück, wobei wir sie aber nicht mit irgendwelchen hypothetischen Vorstellungen über die Beziehung zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand verbinden werden.

Wir wollen nicht bei den Berechnungen von BRESLER verweilen, da die entwickelte Theorie schwerlich Anspruch auf quantitativen Charakter erheben kann. Verfügen wir über die beiden Parameter U_0 und U_1 und bestimmen wir in geeigneter Weise ihre Volumenabhängigkeit, so können wir eine Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment in einer ganzen Reihe von Punkten (beispielsweise in bezug auf die Schmelztemperatur, die Volumen- und die Entropieänderungen beim Schmelzen usw.) erzielen. Eine solche Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment kann jedoch schwerlich zur Bestätigung der Grundvorstellung der Theorie, daß die Störung der Ordnung im Kristall zur Bildung einer immer größeren Zahl von Leerstellen führt, und der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen der zur Erzeugung von Leerstellen erforderlichen Arbeit und dem Ordnungsgrad dienen.

Gegen die Vorstellung, daß die Verletzung der Ordnung im Kristallaufbau, die schließlich zur Umwandlung des Kristalls in eine Flüssigkeit führt, auf eine Leerstellenbildung hinausläuft, können wir folgende Gegenargumente anführen:

1. Die Vorstellung von Leerstellen als unbesetzten Stellen des Kristallgitters setzt die Existenz dieses Gitters, d. h. die Existenz einer Fernordnung, voraus. Die letztere kann daher nicht allein durch eine Vergrößerung der Zahl der Leerstellen beseitigt werden. Eine Beseitigung der Fernordnung in der Anordnung der Atome setzt die Beseitigung der ganzen Vorstellung vom Kristallgitter und seinen regelmäßig angeordneten Gitterplätzen voraus und nicht nur eine teilweise Befreiung dieser Gitterplätze von Atomen.

2. Die Konzentration der Leerstellen in Realkristallen bleibt bis zur Schmelztemperatur außerordentlich klein, nämlich von der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der Atome in gesättigtem Dampf dieses Kristalls (wenn die Energie der Leerstellenbildung gleich der Verdampfungsenergie ist, siehe Kapitel I). Diese Tatsache kann schwerlich mit dem Schema von BRESLER in Übereinstimmung gebracht werden.

3. Vom Standpunkt dieses Schemas aus wäre die Volumenvergrößerung beim Schmelzen wie auch die Wärmeausdehnung des Kristalls oder der Flüssigkeit durch eine Vergrößerung der Leerstellenzahl bei unveränderter Gitterkonstante des Kristallgitters zu erklären. In Wirklichkeit jedoch beruht die Wärmeausdehnung prinzipiell auf einer allgemeinen Vergrößerung

der Abstände zwischen benachbarten Atomen und nicht auf dem Eindringen von „Leeratomen" in ein Medium konstanter Dichte.

Zu diesen Einwänden gegen einen falschen Gebrauch der Vorstellung von den Leerstellen ist noch ein weiterer hinzuzufügen gegen die Annahme einer Verringerung der Leerstellenbildungsenergie mit wachsender Leerstellenzahl. Diese Annahme wäre nur bei einer so hohen Leerstellenkonzentration verständlich, daß die Leerstellen häufig direkt nebeneinanderliegen. Dagegen ist, wie oben bereits erwähnt wurde, die Anzahl der Leerstellen in einem Kristall bis zur Schmelztemperatur noch so klein, daß jede von ihnen als von allen Seiten von Atomen umgeben betrachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen muß die Leerstellenbildungsenergie konstant bleiben.

Im Jahre 1939 stellten LENNARD-JONES und DEVONSHIRE[1]) ein etwas anderes Schema für den Aufbau der Flüssigkeiten und für das Schmelzen auf, das sich ebenfalls auf die Vorstellungen gründet, die wir in Kapitel I bezüglich der Realkristalle ausgearbeitet haben. Diese Autoren beschränkten sich nicht auf die Leerstellen, sondern benutzten auch die verlagerten Atome, wobei sie den Prozeß der Störung der Kristallordnung auf eine allmähliche D i s s o z i a t i o n d e s K r i s t a l l g i t t e r s durch Übergang eines gewissen Teiles der Atome von Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze zurückführten. Die von uns oben entwickelte Dissoziationstheorie des Kristallgitters wird in der Arbeit von LENNARD-JONES nur einer Änderung der Ausdrucksweise unterworfen, die auf folgendes hinausläuft:

Die Zwischengitterplätze des betrachteten Kristallgitters werden als die Gitterplätze eines anderen Gitters behandelt, das in das erste eingefügt ist. Bei niedrigen Temperaturen bleiben alle Gitterplätze dieses zweiten Gitters frei, d. h., sie sind Leerstellen, während alle Gitterplätze des ersten (Grund-) Gitters besetzt sind.

Somit stellt der Kristall eine binäre Legierung von Atomen A und Leerstellen B dar, die streng in alternierender Reihenfolge angeordnet sind (derart, daß jedes Atom A von Leerstellen B und jede Leerstelle von Atomen A umgeben ist). Mit Erhöhung der Temperatur verringert sich der Fernordnungsgrad in der Aufeinanderfolge von Atomen und Leerstellen allmählich und strebt schließlich gegen Null; dadurch verwandelt sich der Kristall in eine Flüssigkeit.

Im Schema von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE besteht also die Störung der Ordnung des Kristallgitters in seiner Dissoziation. Die Dissoziation aber wird als Verletzung der alternierenden Anordnung, d. h. der Ordnung in der Aufeinanderfolge von Atomen und Leerstellen, behandelt. Der Ordnungsgrad kann in diesem Schema durch die Formel

$$\xi = 1 - 2\frac{N'}{N}$$

definiert werden, wobei N' die Anzahl der unbesetzten Plätze (Leerstellen) im Grundgitter ist, die gleich der Anzahl N'' der besetzten Plätze im Zusatz-

[1]) J. E. LENNARD-JONES and A. F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. A, **169**, 317, 1939.

gitter ist, das durch die Zwischengitterplätze des ersten gebildet wird[1]). Bei einer solchen Definition von ξ, die der Definition des Fernordnungsgrades in einer binären Legierung entspricht (vgl. Kapitel II, § 1), verschwindet ξ, wenn der Dissoziationsgrad des Gitters 1/2 wird, d. h., wenn sich die Atome A (und die Leerstellen B) zu gleichen Teilen auf die Gitterplätze und die Zwischengitterplätze des Grundgitters verteilen. Das Verschwinden von ξ entspricht der Umwandlung des Kristalls in eine Flüssigkeit, während unterhalb der Schmelztemperatur ξ außerordentlich nahe bei 1 liegt.

Gegen das betrachtete Schema kann man praktisch die gleichen Einwände erheben wie gegen das reine Leerstellenschema für die Ordnungsstörung und für das Schmelzen kristalliner Körper. Insgesamt ist das „Dissoziationsschema" anpassungsfähiger als das Leerstellenschema, und zwar in der Hinsicht, daß es die Einführung des Begriffes der Nahordnung, der für die Charakterisierung der Struktur einer Flüssigkeit notwendig ist, auf die gleiche Weise wie in der Theorie der binären Legierungen gestattet. Strenggenommen ist dieser Begriff der Nahordnung auf Flüssigkeiten nicht anwendbar, da in diesem Falle der Begriff des Kristallgitters jeden Sinn verliert.

LENNARD-JONES und DEVONSHIRE lassen sich durch diese prinzipiellen Fehler ihres Schemas nicht stören und lassen auch die Frage der Nahordnung in den Flüssigkeiten völlig unberücksichtigt, sondern versuchen auf dieser Grundlage eine quantitative Theorie des festen und des flüssigen Zustands sowie des Schmelzprozesses aufzubauen. Hierbei führen sie, im Gegensatz zu BRESLER oder BRAGG und WILLIAMS, nicht willkürlich Voraussetzungen über eine lineare Abhängigkeit der Arbeit für die Ordnungsstörung (Dissoziation) vom Ordnungsgrad ein, sondern sie versuchen, diese Abhängigkeit zu ermitteln, wobei sie davon ausgehen, daß die Ordnungsstörung von einem Anwachsen des Volumens (bei konstantem Druck) begleitet wird, und voraussetzen, daß die Energie für die Ordnungsstörung eine fallende Funktion des Volumens ist.

Diese Voraussetzungen führen bei Anwendung der Methode von BETHE für die Berechnung des Ordnungsgrades zu Ergebnissen, die jenen ganz analog sind, die wir bereits weitaus einfacher im § 4 des vorangehenden Kapitels bei der Untersuchung der Störung der Ordnung in binären Legierungen erhielten. Insbesondere nehmen die Isothermen $p(V)$ die Form an, wie sie in Abb. 12 dargestellt ist, d. h. eine den VAN DER WAALSschen Isothermen ähnliche Form, was nach der Meinung der Autoren die Sprunghaftigkeit des Schmelzprozesses erklärt. Hierbei bemerken sie jedoch nicht, daß die Isobaren $S(T)$ keine solche S-förmige Gestalt annehmen, sondern die Gestalt monoton wachsender Kurven haben, deren Anstieg im Punkte $\xi = 0$ rapid kleiner wird[2]). Hieraus folgt, daß das Schmelzen bei

[1]) Es ist anzumerken, daß, wenn die Atome A in Form eines dicht gepackten kubischen Gitters, d. h. wie die Na^+-Ionen im Na^+Cl-Gitter, angeordnet sind, dann deren Zwischengitterplätze ein Gitter des gleichen Typs bilden (das dem Gitter der Cl^--Ionen entspricht).

[2]) Siehe Kurve I in Abb. 3 des Artikels von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE (Seite 334).

einer isobaren Erwärmung stetig, d. h. nicht als eine Umwandlung erster Art, sondern als eine solche zweiter Art erfolgen müßte, verbunden mit einem Maximum der spezifischen Wärme, nicht aber mit einer Aufnahme von latenter Wärme, d. h. mit einem Anwachsen der Entropie[1]).

Bei der Berechnung des Druckes als Funktion des Volumens (und der Temperatur) berücksichtigen LENNARD-JONES und DEVONSHIRE natürlich nicht nur den Anteil des Druckes, der mit der Ordnungsstörung zusammenhängt (und im § 4, Kapitel II, von uns mit $\Delta p = p - p_T$ bezeichnet wurde), sondern sie betrachten auch den elastischen und den Wärmeanteil des Druckes ($P_{\eta = \text{const}}$), wobei sie von ziemlich willkürlichen Voraussetzungen über die Abhängigkeit der potentiellen Energie zweier Atome von ihrem gegenseitigen Abstand ausgehen, die bei der Untersuchung solcher Prozesse, wie das Schmelzen, bei denen sich dieser Abstand insgesamt nur um einige Prozent ändert, kaum nötig sind. Indem die Autoren die zahlreichen konstanten Parameter, die in den Ausdrücken für die interatomaren Kräfte, für die Abhängigkeit der Energie der Ordnungsstörung vom Volumen usw. vorkommen, entsprechend wählten, erhielten sie eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten für die Schmelztemperatur sowie auch für die Volumen- und die Entropievergrößerungen bei Argon und Stickstoff. Diese zahlenmäßige Übereinstimmung darf uns jedoch nicht über den wahren Charakter des Dissoziationsschemas von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE täuschen. Ebenso wie das Leerstellenschema von BRESLER ist auch dieses ein grobes qualitatives Modell, keineswegs aber eine geeignete Schmelztheorie; ein Modell, das die Analogie dieses Prozesses mit dem Prozeß der Ordnungsstörung illustriert, aber durchaus kein richtiges Bild davon gibt, wie diese Störung der Ordnung in der Lage der Kristallatome in Wirklichkeit bei einer Temperaturerhöhung oder einer Volumenvergrößerung erfolgt.

§ 4. Die Nahordnung in Flüssigkeiten als Ergebnis der „Struktur-Diffusion" des Kristallgitters (nach PRINS)

Wie im § 1 gezeigt wurde, kann der Aufbau einer Flüssigkeit „quasikristallin" in dem Sinne genannt werden, daß er einen gewissen Nahordnungsgrad des gleichen Typs besitzt wie derjenige, der den Aufbau der entsprechenden Kristalle charakterisiert. Im Falle einfacher Flüssigkeiten (z. B. geschmolzener Metalle oder verflüssigter Edelgase) kann man den Grad der Nah- oder der „lokalen" Ordnung nach der mittleren Verteilung der Atome um eines von ihnen beurteilen. Diese „relative" Verteilung darf offensichtlich nicht von der Wahl des Zentralatoms abhängen und muß in bezug auf dieses kugelsymmetrisch sein. Sie kann durch eine gewisse Dichtefunktion $\varrho(r)$ charakterisiert werden, die gleich der mittleren Anzahl der Atome (oder besser

[1]) Die Autoren erhalten ein sprunghaftes Anwachsen der Entropie beim Schmelzen aus der Betrachtung des isothermen Prozesses $p(V)$, nicht aber des isobaren $S(T)$.

der Atomkerne) ist, die auf die Volumeneinheit in der Entfernung r vom Zentralatom entfällt. Das Produkt

$$\varrho(r) \cdot 4\pi r^2\, dr = g(r)\, dr$$

gibt dann die mittlere Anzahl der Atome (Kerne), die sich in einem Abstand zwischen r und $r + dr$ vom Zentralatom befinden.

Eine solche Beschreibung der relativen Anordnung der Atome ist nicht nur auf flüssige, sondern auch auf kristalline Körper anwendbar.

Nimmt man im letzteren Falle die Atome als unbeweglich an den Gitterplätzen des Kristallgitters befestigt an, so sind $\varrho(r)$ und $g(r)$ Sprungfunktionen (vom Typ der DIRACschen δ-Funktion), die für eine Reihe diskreter Werte von r:

$$r_1 < r_2 < r_3 < \dots,$$

von Null verschieden sind und dort in der Weise unendlich werden, daß das Integral

$$\int_{r_s - \varepsilon}^{r_s + \varepsilon} g(r)\, dr$$

für $\varepsilon \to 0$ gleich der Anzahl n_s der Atome ist, die in der Entfernung r_s vom Zentralatom angeordnet sind.

Somit kann ein Kristall, der einen ideal regelmäßigen Aufbau besitzt, vom Standpunkt der Nah- (oder relativen) Ordnung durch Angabe einer diskreten Reihe von Abständen r_s und Anzahlen n_s $(s = 1, 2, 3, \dots)$ beschrieben werden.

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5[1]) für Kristallgitter verschiedener Typen angeführt: kubisch dicht gepackte, d. h. flächenzentrierte, A, hexagonal dicht gepackte A', kubisch raumzentrierte B, einfache kubische C und tetraedrische (vom Diamant-Typ) D. Hierbei stellt n_1 nichts anderes als die Koordinationszahl des Gitters dar (die früher mit dem Buchstaben z bezeichnet wurde). Die Entfernung zwischen benachbarten Atomen r_1 ist mit a bezeichnet.

Tabelle 5

A		A'		B		C		D	
$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s
1	12	1	12	1	8	1	6	1	4
2	6	2	6	$1^1/_3$	6	2	12	$2^2/_3$	12
3	24	$2^2/_3$	2	$2^2/_3$	12	3	8	$3^2/_3$	12
4	12	3	18	$3^2/_3$	24	4	6	$5^1/_3$	6
5	24	$3^2/_3$	12	4	8	5	24	$6^1/_3$	12
6	8	4	6	$5^1/_3$	6	6	24	8	24

[1]) Dem Artikel von J. A. PRINS und H. PETERSEN, Physica, **3**, 147, 1936, entnommen.

Wir bemerken, daß der Kristallstrukturtyp eindeutig durch die Größen r_s und n_s bestimmt wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind hierfür die Zahlen hinreichend, die sich auf eine kleine Anzahl der ersten Werte von s beziehen; alle übrigen Werte r_s und n_s können aus einigen der Anfangswerte berechnet werden[1]).

In Wirklichkeit bleiben nun die Atome eines Kristallgitters nicht unbeweglich, sondern schwingen um ihre Gleichgewichtslagen. Betrachten wir sie als an diese Lagen durch isotrope quasielastische Kräfte mit der Federkonstanten f gebunden, so erhalten wir auf der Grundlage des BOLTZMANN-Gesetzes folgenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebiges Atom aus seiner Gleichgewichtslage in radialer Richtung (bezüglich des Zentralatoms) um einen Abstand zwischen ξ und $\xi + d\xi$ verschoben ist:

$$dP = \frac{e^{-\frac{f\xi^2}{2kT}}\,d\xi}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f\xi^2}{2kT}}\,d\xi},$$

d. h.

$$dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}}\, e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}}\,d\xi \;{}^{2)}, \tag{3}$$

wobei

$$\overline{\xi^2} = \frac{kT}{f} \tag{3a}$$

der Mittelwert von ξ^2 bei der betrachteten Temperatur T ist (letztere wird so hoch angenommen, daß Quanteneffekte vernachlässigt werden können).

Unter diesen Bedingungen kann die oben eingeführte Funktion $g(r)$ als Summe einer Reihe von GAUSSschen Funktionen

$$g_s(r) = n_s \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi_s^2}}}\, e^{-\frac{(r-r_s)^2}{2\overline{\xi_s^2}}} \tag{4}$$

angesetzt werden, die den verschiedenen Kugelschichten von Atomen entsprechen, die das Zentralatom, oder richtiger: die mittlere Lage des letzteren, umgeben. In Abb. 17 ist die Dichtefunktion

$$\varrho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_s g_s(r)$$

für den Fall eines einfachen kubischen Gitters graphisch dargestellt. Wir bemerken, daß mit einer Vergrößerung von r der Abstand zwischen benachbarten Maxima mehr und mehr abnimmt, während die Breite derselben, die

[1]) Diese Frage wurde bisher von niemandem beachtet, obwohl sie unbedingt eine Untersuchung verdient.

[2]) Im Original steht fälschlich in Gleichung (3) und (4) die Wurzel nicht im Nenner, sondern als Faktor. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

dem quadratischen Mittel der Amplitude der Wärmeschwingungen in radialer Richtung $\sqrt{\overline{\xi_s^2}} = \sqrt{kT/f}$ gleich ist, konstant bleibt. Darum beginnen diese Maxima bei wachsendem r immer näher aneinanderzurücken und bilden schließlich einen konstanten „Untergrund" $\varrho = \text{const}$, der der mittleren Atomkonzentration im Kristall entspricht.

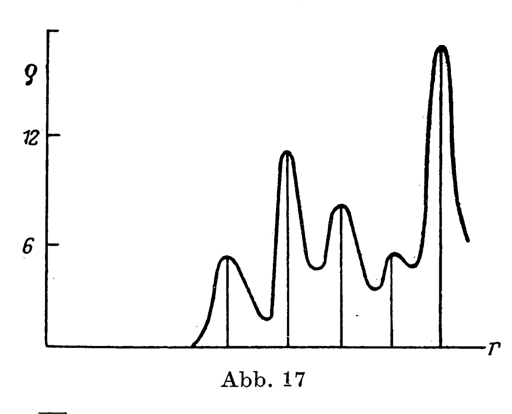


Abb. 17

PRINS äußerte als erster den Gedanken, daß die Dichtefunktion für einfache (einatomige) Flüssigkeiten, die eine quasikristalline Struktur besitzen, analog aufgebaut werden kann. Dabei geht man von den Werten r_s und n_s des entsprechenden Kristalls aus und schreibt den aufeinanderfolgenden GAUSS-Kurven (4) eine verschiedene Breite $\sqrt{\overline{\xi^2}}$ zu, die mit wachsendem r_s allmählich wächst[1]). Dieses allmähliche Anwachsen der Breite der Maxima, d. h. des Grades der Unbestimmtheit in der relativen Lage weiter entfernter Atome, entsteht natürlich nicht durch ein Anwachsen der Amplitude der Wärmeschwingungen um die Gleichgewichtslagen, sondern durch das Anwachsen der statistischen Streuung in der Verteilung dieser Lagen, die mit dem für Flüssigkeiten charakteristischen Fehlen einer Fernordnung zusammenhängt, wobei aber eine Nahordnung des gleichen Typs wie bei dem entsprechenden Kristall bestehen bleibt.

Aus ganz allgemeinen statistischen Überlegungen folgt, daß die Breite oder der „Grad der Verwaschenheit" der Maxima der Funktion (4) proportional der Quadratwurzel aus dem mittleren Abstand der entsprechenden Schicht vom Zentralatom ist (unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung, siehe unten), d. h., daß gilt:

$$\overline{\xi^2} = 2 D r_s, \tag{4a}$$

wobei D eine Konstante (von der Dimension einer Länge) ist. Stellen wir uns also eine lineare Reihe von Atomen vor, in der die Lage jedes Atoms in bezug auf das vorhergehende nur bis auf ein Intervall q_i, dessen Mittelpunkt der Normalabstand d_i bildet, genau bestimmt ist. Dies bedeutet, daß der tatsächliche Abstand zwischen den Atomen gleich $d_i + \Delta d_i$ ist, wo Δd_i zwischen den Grenzen $-q_i/2$ und $+q_i/2$ liegt. Der tatsächliche Abstand zwischen dem nullten und dem s-ten Atom ist unter diesen Bedingungen gleich $r_s + \xi_s$, wobei $r_s = d_1 + d_2 + \cdots + d_s$ der Normalabstand zwischen diesen Atomen ist und der „Fehler" $\xi_s = \Delta d_1 + \Delta d_2 + \cdots + \Delta d_s$ im

[1]) J. A. PRINS, Naturwissenschaften 19, 435, 1931. Unabhängig von PRINS kam KRATKY zu einem analogen Ergebnis. Er legte an Stelle der GAUSS-Kurven Dreiecke zugrunde.

Intervall zwischen $-(q_1 + q_2 + \cdots + q_s)/2$ und $+(q_1 + q_2 + \cdots + q_s)/2$ liegt. Der mittlere oder wahrscheinliche Wert dieses Fehlers ebenso wie der „individuellen Fehler“ Δd_i, aus denen er resultiert, ist gleich Null. Bilden wir den Mittelwert seines Quadrates, so folgt

$$\overline{\xi_s^2} = \overline{(\Delta d_1)^2} + \overline{(\Delta d_2)^2} + \ldots + \overline{(\Delta d_s)^2} + \overline{2\Delta d_1 \Delta d_2} + \overline{2\Delta d_1 \Delta d_3} + \ldots + \overline{2\Delta d_{s-1}\Delta d_s}.$$

Bei Unabhängigkeit der individuellen Fehler voneinander führen die Mittelwerte der Produkte $\Delta d_i \Delta d_k$ auf die Produkte der Mittelwerte der Faktoren und verschwinden folglich ebenfalls. Wir erhalten somit die Gleichung

$$\overline{\xi_s^2} = \sum_{i=1}^{s} \overline{(\Delta d_i)^2} \tag{4b}$$

(quadratisches Gesetz der Fehleraddition). Vergleichen wir diese mit der Gleichung $r_s = \sum_{i=1}^{s} d_i$, so sehen wir, daß die einzige zulässige Form einer funktionalen Abhängigkeit zwischen $\overline{\xi_s^2}$ und r_s eine direkte Proportionalität ist, d. h. daß

$$\frac{\overline{\xi_s^2}}{r_s} = \text{const}$$

sein muß.

Dieses Ergebnis erhält man besonders anschaulich dann, wenn die Normalabstände zwischen benachbarten Atomen sowie die Mittelwerte der individuellen Fehler einander gleich gesetzt werden [$d_1 = d_2 = d_3 = \cdots = d_s = d$ und $\overline{(\Delta d_i)^2} = \overline{(\Delta d)^2}$]. Unter diesen Voraussetzungen führt die Gleichung (4b) auf $\overline{\xi_s^2} = \overline{(\Delta d)^2} \cdot s$, d. h.

$$\frac{\overline{\xi_s^2}}{d \cdot s} = \frac{\overline{(\Delta d)^2}}{d},$$

was wegen $r_s = d \cdot s$ einen Spezialfall der obigen Gleichung darstellt.

Wir bemerken, daß wir in der Theorie der Brownschen Bewegung (und allgemein der Diffusionserscheinungen) völlig analoge Ergebnisse erhalten, wenn wir die resultierende Verschiebung ξ_s irgendeines Teilchens in der Zeit t_s aus s Elementarverschiebungen Δd_i zusammensetzen, die das Teilchen in den Zeiten τ_i ausführt. Die Beziehung $\frac{\overline{\xi_s^2}}{2t_s} = \frac{\overline{(\Delta d_i)^2}}{2\tau_i}$ stellt in diesem Falle den Diffusionskoeffizienten dar. Die Größe, die man erhält, wenn man die Zeit t_s durch den entsprechenden Normal- oder mittleren Abstand r_s ersetzt, wollen wir in Analogie hierzu als „Strukturdiffusionskoeffizienten“ bezeichnen. Dieser Koeffizient wurde von uns in Formel (4a) mit dem Buchstaben D bezeichnet. Bei einem Kristall, d. h. bei Existenz einer Fernordnung, ist er gleich Null; das ähnliche Verwaschen aller Maxima, das aber von den Wärmeschwingungen der Atome um die Gleichgewichtslagen herrührt,

besitzt hier keine Bedeutung. Der Strukturdiffusionskoeffizient charakterisiert nicht diese Schwingungen, sondern die statistische Verteilung in den Gleichgewichtslagen der Atome, die nach Beseitigung der Fernordnung, d. h. nach dem Schmelzen des Kristalls, entsteht. Je größer der Strukturdiffusionskoeffizient D ist, um so kleiner ist der Nahordnungsgrad in dem hierbei erhaltenen amorphen Körper (Flüssigkeit).

Der Koeffizient D kann prinzipiell beliebig klein sein (in Anbetracht dessen können wir ihn zur Charakterisierung des Nahordnungsgrades nicht nur von Flüssigkeiten, sondern auch von Kristallen benutzen). Er kann jedoch nicht beliebig groß sein: Zum Beispiel erhalten wir im Falle von (im Mittel) gleich weit voneinander entfernten Atomen, wenn $\sqrt{\overline{(\Delta d)^2}}$ mit d vergleichbar ist, d. h. für $D \approx d$, eine Grenze für den Amorphisationsgrad, d. h. für die Unordnung. Daher scheint es angebracht, den (maximalen) Grenzwert für den Strukturdiffusionskoeffizienten $D_{\max}$ einzuführen und den Quotienten $D/D_{\max}$ als den Unordnungsgrad sowie die Größe

$$\eta = 1 - \frac{D}{D_{\max}}$$

als den Nahordnungsgrad im Aufbau des Körpers zu definieren.

Prins, Kratky und andere haben gezeigt, daß die Vorstellung von einer „Strukturdiffusion“ in der relativen Anordnung der Atome einer Flüssigkeit (im Vergleich zum entsprechenden Kristall) gut mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt, die aus der Betrachtung der Röntgenbeugungsaufnahmen (Röntgenogramme) von Flüssigkeiten folgen.

Ein charakteristischer Zug dieser Röntgenogramme, der sie von den Röntgenogrammen der Gase unterscheidet und denen der mikrokristallinen Körper näherbringt, ist das Fehlen von Strahlen, die unter sehr kleinen Winkeln gestreut sind, und das Auftreten eines Intensitätsmaximums in Form eines diffusen Ringes, auf den in gewissen Fällen noch ein oder mehrere weniger intensive und noch diffusere Ringe folgen (siehe Abb. 18, in der die ausgezogene Linie die Intensitätsverteilung als Funktion des Streuwinkels θ auf dem Röntgenogramm einer Flüssigkeit und die punktierte Linie das gleiche für das Röntgenogramm eines Gases darstellt).

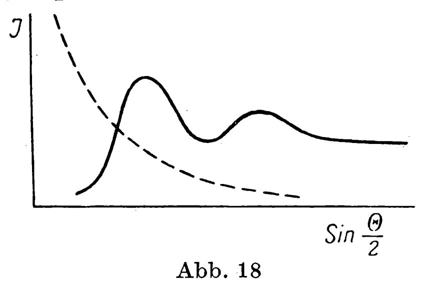


Abb. 18

Die Intensitätsverteilung von Röntgenstrahlen, die von einem homogenen System gleichartiger Atome (die ein Gas, eine Flüssigkeit oder einen mikrokristallinen Körper bilden) gestreut werden, kann leicht berechnet werden, wenn die Verteilungsfunktion $g(r)$ der Atome in bezug auf eines von ihnen bekannt ist.

Wir bezeichnen mit $A_k e^{i\varphi_k}$ die komplexe Amplitude der Röntgenstrahlen, die von einem bestimmten (dem k-ten) Atom in die betrachtete Richtung

gestreut werden. Die Gesamtintensität ist hierbei gleich

$$I = \sum_k \sum_l A_k A_l e^{i(\varphi_k - \varphi_l)}$$

oder, bei Gleichheit der Elementaramplituden A_k:

$$I = A^2 \sum_k \sum_l e^{i(\varphi_k - \varphi_l)}.$$

Sind im Mittel alle Atome relativ zueinander in gleicher Weise angeordnet, so führt der vorstehende Ausdruck auf

$$I = A^2 N \left[1 + 2 \sum_{s \neq 0} \cos(\varphi_s - \varphi_0)\right],$$

wobei sich die Phase φ_0 auf ein beliebig gewähltes „Zentral"-Atom bezieht. Wir bezeichnen den Radiusvektor des s-ten Atoms in bezug auf das Zentralatom mit $\mathfrak{r}_s$ und erhalten

$$\varphi_s - \varphi_0 = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{r}_s,$$

wobei $\mathfrak{k}$ der Differenzvektor der Wellenvektoren $\mathfrak{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{k}_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathfrak{n}_2$ der einfallenden und der gestreuten Strahlen ist ($\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ sind Einheitsvektoren, die die entsprechenden Richtungen definieren). Der Absolutbetrag des Vektors $\mathfrak{k}$ ist gleich

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

wobei θ der Streuwinkel ist.

Die Summe $\sum_{s>0} \cos(\varphi_s - \varphi_0)$ kann in das Integral

$$\int_0^\infty \overline{\cos(\varphi_s - \varphi_0)}\, g(r)\, dr$$

umgeschrieben werden, wobei $\overline{\cos(\varphi_s - \varphi_0)}$ der Mittelwert von $\cos(\varphi_s - \varphi_0)$ für alle Richtungen des Vektors $\mathfrak{r}_s$ (bei konstantem Betrag desselben), d. h.

$$\overline{\cos(\varphi_s - \varphi_0)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \cos(kr \cos\vartheta)\, 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{\sin kr}{kr}$$

ist. Die relative Intensität $E = \frac{I}{NA^2}$ wird also durch die Formel

$$\frac{1}{2}(E - 1) = \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr}\, g(r)\, dr = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin(kr)\, \varrho\, r\, dr$$

gegeben, wobei $\varrho = \frac{g}{4\pi r^2}$ die relative Dichteverteilung ist.

Ersetzen wir diese Funktion durch ihren Mittelwert ϱ_0 (mittlere Anzahl der Atome pro Volumeneinheit), so würde das Integral praktisch verschwinden, was dem Fehlen von Interferenzeffekten in einem praktisch homogenen stetigen Medium entspricht. Hieraus folgt, daß die Größe ϱ durch die Differenz $\varrho - \varrho_0$ ersetzt werden kann, die für wachsende r gegen Null strebt. Wir erhalten somit

$$\frac{1}{8\pi\varrho_0}(E-1)\,k = \int_0^\infty \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} - 1\right) r \sin(kr)\,dr. \tag{5}$$

Diese Formel können wir als eine FOURIER-Zerlegung der Größe $\frac{(E-1)\,k}{8\pi\varrho_0}$ betrachten, die aus dem Experiment als Funktion des Parameters k (oder des Streuwinkels θ) bekannt ist, wobei der Faktor

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} - 1$$

die Rolle der Amplitude spielt. Wir können folglich diesen Faktor als eine Funktion des Abstandes r aus den Versuchswerten über die Intensitätsverteilung E der Streuung für die verschiedenen Winkel durch die FOURIER-Transformierte

$$r\left(\frac{\varrho}{\varrho_0} - 1\right) = \frac{1}{16\pi^2\varrho_0}\int_0^\infty (E-1)\,k \sin(kr)\,dr \tag{5a}$$

bestimmen.

Diese Formel wurde zuerst von ZERNIK und PRINS 1937 bei der Weiterentwicklung der von DEBYE angegebenen Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen erhalten.

Die mit Hilfe dieser Formel für verschiedene einfache Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnisse stimmen, wie von PRINS, KRATKY und später von einer Reihe anderer Forscher gezeigt wurde, mit der theoretischen Formel gut überein, die man durch Summation der Ausdrücke (4) für die partiellen Verteilungsfunktionen der einzelnen Atomschichten der entsprechenden Kristalle erhält bei einer Breite (Verwaschung) $\sqrt{\overline{\xi_s^2}}$ der Maxima, die proportional der Quadratwurzel aus dem mittleren Radius dieser Schichten, nach Formel (4a), wächst. Der Strukturdiffusionskoeffizient, der die Größe dieser Verwaschung charakterisiert, wächst mit Erwärmung der Flüssigkeit in voller Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen über die Verringerung des Ordnungsgrades in einer Flüssigkeit bei Erhöhung der Temperatur. Dies zeigt sich äußerlich in einer Verkleinerung der Höhe der Maxima und einer Vergrößerung ihrer Breite sowohl bei der Kurve $I(\theta)$, die die Intensitätsverteilung auf dem Röntgenogramm der Flüssigkeit charakteri-

siert, als auch bei der Kurve $\varrho(r)$, die die relative Verteilung der Atome angibt[1]).

In der Mehrzahl aller Fälle behält die relative Anordnung der Atome in einer Flüssigkeit bei einer Temperatur nahe der Kristallisationstemperatur den gleichen Charakter wie im entsprechenden kristallinen Körper. Mit anderen Worten, beim Schmelzen des Kristalls erfolgt nur eine Auflockerung oder ein Verwaschen der Struktur unter Beibehaltung ihrer Grundzüge. Durch weitere Erhöhung der Temperatur kann der Strukturtyp, der z. B. durch die Koordinationszahl, d. h. die Anzahl nächster Nachbarn, charakterisiert wird, allmählich verändert werden. So hat z. B. die Anordnung der Moleküle bei Wasser in der Nähe des Schmelzpunktes, und zwar sowohl unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. bei Eis, wo sie an eine Tridymitstruktur erinnert, als auch oberhalb, wo sie der Quarzstruktur ähnelt, Tetraedercharakter. Bei der Siedetemperatur macht dieser Aufbau, der mit einem hohen Ordnungsgrad der gegenseitigen Lage der Wassermoleküle verbunden ist, einem für kugelsymmetrische Teilchen charakteristischen Aufbau Platz, bei dem jedes Teilchen von 12 Nachbarn umgeben ist. Einen solchen Aufbau könnte man einen „dichtgepackten" nennen, wenn es sinnvoll wäre, von einer Berührung der Kugeln zu sprechen, die die benachbarten Teilchen vorstellen. In Wirklichkeit kann jedoch von einer solchen Berührung nicht die Rede sein.

Das Wasser stellt ein charakteristisches Beispiel eines Stoffes dar, dessen Schmelzen mit einer zwar sekundären, jedoch durchaus merklichen Veränderung des Strukturtyps verknüpft ist (Übergang von der tridymitartigen zur quarzartigen Form). Mit dieser Tatsache hängt die grundlegende Anomalie des Wassers, die Verkleinerung des spezifischen Volumens beim Schmelzen, zusammen. Einer analogen Anomalie begegnet man bekanntlich auch bei einigen einfachen Stoffen, insbesondere beim Antimon und beim Wismut. Auch hier hängt sie mit einer Veränderung des Strukturtyps beim Schmelzen, zusammen. In einigen Fällen zeigt sich diese Veränderung in der Koordinationszahl, in anderen in einer Veränderung der Symmetrie oder der gegenseitigen Orientierung usw. Wie bereits oben bemerkt wurde, bleibt jedoch größtenteils der für den Kristall charakteristische Strukturtyp beim Schmelzen erhalten[2]). PRINS versuchte, einen theoretischen Ausdruck für den Strukturdiffusionskoeffizienten und seine Temperaturabhängigkeit abzuleiten, wobei er von den folgenden Überlegungen ausging (die aber, wie noch gezeigt werden wird, völlig falsch sind).

---

[1]) Wie von W. I. DANILOW bemerkt wurde, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven im Sinne der Gleichungen (5) und (5a) deshalb unvollständig, weil sich bei Veränderung des Streuwinkels θ in den Grenzen zwischen Null und π der Parameter k von Null bis $4\pi/\lambda$ ändert, aber keineswegs unendlich wird, wie dies in der Formel (5a) vorausgesetzt wird. Ein Nichtbeachten dieser Tatsache führt zu einer zusätzlichen (scheinbaren) Verbreiterung der Maxima der Kurve $\varrho(r)$, d. h. einer scheinbaren Vergrößerung von D.

[2]) Vgl. W. I. DANILOW, Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten (В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей жидкостями), (Leningrad, 1936); sowie RANDALL: X-ray and Electron Diffraction.

Wir betrachten ein eindimensionales oder „lineares“ Modell eines Kristalls, d. h. eine Kette von Atomen mit voneinander gleich weit entfernten Gleichgewichtslagen. Wir bezeichnen den Abstand zwischen benachbarten Gleichgewichtslagen mit a, die Verschiebung des s-ten Atoms aus seiner Gleichgewichtslage $x_s = a \cdot s$ mit ξ_s. Am Anfang dieses Paragraphen nahmen wir an, daß die Atome durch quasielastische Kräfte $-f\,\xi_s$ an die entsprechenden „absoluten“ Gleichgewichtslagen x_s gebunden wären. In Wirklichkeit sind sie nicht an diese Gleichgewichtslagen (die nur rein geometrische Bedeutung haben) gebunden, sondern aneinander, wobei die Kraft, die auf das s-te Atom von seiten des $(s-1)$-ten ausgeübt wird, proportional der relativen Verschiebung $q_s = \xi_s - \xi_{s-1}$, d. h. gleich $f q_s$, anzusetzen ist. Dementsprechend setzt sich die potentielle Energie der Kette aus der Summe der Ausdrücke $f q_s^2/2$ nicht für die einzelnen Atome, sondern für die einzelnen, von benachbarten Atomen gebildeten Glieder zusammen.

Bei der Bestimmung der verschiedenen Mittelwerte dürfen wir folglich nicht von den absoluten Verschiebungen ξ_s ausgehen, sondern wir müssen von den relativen Verschiebungen q_s ausgehen. Insbesondere wird beispielsweise die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die relative Verschiebung des s-ten und des $(s-1)$-ten Atoms, d. h. die Dehnung des von diesen gebildeten Kettengliedes, im Intervall zwischen q und $q + dq$ liegt, durch die Formel

$$dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{q^2}}}\, e^{-q^2/2\overline{q^2}}\, dq \;{}^{1)}$$

ausgedrückt, die der Formel (3) völlig analog ist mit dem gleichen Wert $\frac{kT}{f}$ für $\overline{q^2}$, wie wir ihn früher für $\overline{\xi^2}$ erhielten.

Wir wollen das Zentralatom als unbeweglich befestigt annehmen ($\xi_0 = 0$). Die Verschiebung des s-ten Atoms ξ_s kann dann durch die Summe $q_1 + q_2 + \cdots + q_s$ ausgedrückt werden, deren Mittelwert für beliebige Temperaturen gleich Null ist (was Unveränderlichkeit der mittleren Abstände a zwischen den Atomen bedeutet). Gehen wir zum Mittelwert $\overline{\xi_s^2}$ über, so erhalten wir ebenso wie bei der Ableitung der Formel (4b)

$$\overline{\xi_s^2} = \sum_{i=1}^{s} \overline{q_i^2} = s\,\overline{q^2} = s\,\frac{kT}{f}.$$

Ein Vergleich dieser Formel mit Gleichung (4a) zeigt, daß im betrachteten Falle der Strukturdiffusionskoeffizient gleich

$$D = \frac{\overline{q^2}}{2a} = \frac{kT}{2af}$$

ist.

Dieser Ausdruck stellt nach der Meinung von PRINS nun den Strukturdiffusionskoeffizienten der Flüssigkeiten dar.

---

[1]) Anmerkung wie zu Formel (3).

Man erkennt leicht, daß ein derartiger Schluß innere Widersprüche enthält, da er, strukturell betrachtet, die dreidimensionale Flüssigkeit mit einem eindimensionalen Kristall gleichsetzt. Wäre das vorstehende Ergebnis auch auf einen dreidimensionalen Kristall anwendbar, so würde sich die oben dargelegte Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten eigentlich auf Kristalle beziehen (was nun gerade im direkten Widerspruch zum Experiment steht), während für Flüssigkeiten eine andere Theorie zu schaffen wäre (die wahrscheinlich schlecht mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung gebracht werden könnte).

Wie jedoch PEIERLS[1]) gezeigt hat, ist das von PRINS erhaltene Ergebnis bis zu einem gewissen Grade auf zweidimensionale Kristallgitter (d. h. auf ebene Netze) in dem Sinne anwendbar, daß auch in diesem Falle der quadratische Mittelwert der Fluktuation der Abstände zwischen zwei Atomen mit einer Vergrößerung des mittleren Abstandes der Atome wächst, wenn auch langsamer als im linearen Falle, während bei einem dreidimensionalen Kristallgitter dieser quadratische Mittelwert der Fluktuation vom mittleren Abstand unabhängig ist und so berechnet werden kann, wie es von uns oben durchgeführt wurde, d. h. ausgehend von einer Betrachtung der Wärmeschwingungen der Atome nicht relativ zueinander, sondern relativ zu den unveränderlichen Gleichgewichtslagen.

Wir sehen somit, daß die Ursache der „Strukturdiffusion" in Flüssigkeiten in einer völlig anderen Richtung zu suchen ist, daß sie nicht direkt mit der Wärmebewegung zu verknüpfen ist, wie es PRINS zu tun versuchte.

Bevor wir uns mit dieser Frage beschäftigen, müssen wir jedoch kurz bei der genannten Arbeit von PEIERLS verweilen, da die von ihm erhaltenen Ergebnisse wesentliches Interesse für unser Gesamtthema, die Beziehungen zwischen dem festen und flüssigen oder, richtiger, dem kristallinen und dem amorphen Zustand der Stoffe, besitzen.

Wenn wir der von DEBYE in die Theorie der spezifischen Wärme fester Körper eingeführten Methode folgen, können wir die Wärmebewegung eines Systems elastisch gebundener Teilchen — eines drei-, zwei- oder eindimensionalen Systems — durch Superposition einer Reihe elastischer Wellen verschiedener Wellenlängen λ darstellen, die annähernd von den doppelten Abmessungen des gesamten Körpers bis zu den doppelten Abständen zwischen den Gleichgewichtslagen der Teilchen reichen. Hierbei kann der von den Teilchen gebildete Körper als ein elastisches Kontinuum behandelt werden. Im linearen Falle wird die Wellenlänge der elastischen Wellen, die den Normalschwingungen der Atomkette entsprechen, durch die Formel

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

ausgedrückt, wobei L die Länge der Kette ist und n alle ganzen Zahlen von 1 bis N durchläuft; N ist die Gesamtzahl der Atome ($2L/N = 2a$ ist der

[1]) R. PEIERLS, Annales de l'Institut Henri Poincaré, 5, 177, 1935; Helv. Phys. Acta 7, Sonderheft, 81, 1936.

doppelte Abstand zwischen benachbarten Atomen). Somit ist die Anzahl der Normalschwingungen einer Kette, für die die Wellenzahl $1/\lambda$ in einem gegebenen Intervall zwischen k und $k + dk$ liegt, gleich $dn = 2L\,dk$.

Ebenso ist im zweidimensionalen Falle (ebenes Gitter) die Anzahl der Schwingungen, für die die Komponenten des Wellenvektors in Richtung der beiden in der Gitterebene liegenden Achsen x und y durch die Intervalle $(k_x, k_x + dk_x)$ und $(k_y, k_y + dk_y)$ begrenzt werden, gleich $dn = 2\pi S k\,dk$, wenn wir alle Wellen berücksichtigen, für die $1/\lambda$, unabhängig von ihren Richtungen, zwischen den Grenzen k und $k + dk$ liegt (S ist die Gitteroberfläche).

Im dreidimensionalen Falle schließlich wird die betrachtete Anzahl, wenn wir wieder die Wellen aller Richtungen, für die die Wellenzahl $1/\lambda$ im Intervall zwischen k und $k + dk$ liegt, vereinigen, ausgedrückt durch

$$dn = 4\pi V k^2\,dk,$$

wobei V das Volumen des Körpers ist.

Die Verschiebung eines Teilchens des Körpers in einer gegebenen Richtung unter dem Einfluß der Wärmebewegung kann durch die Summe der den verschiedenen Normalschwingungen entsprechenden Verschiebungen dargestellt werden:

$$\xi_x = \sum_k \xi_{xk} = \sum_k A_k e^{i(\omega_k t - kx)}. \tag{6}$$

Hier bedeutet der Index x die Koordinate der Gleichgewichtslage des Teilchens im linearen Falle, die beiden Koordinaten x und y in der Ebene oder die drei Koordinaten x, y, z im Raum. Ebenso bezeichnet k im ersten Falle eine gewöhnliche Zahl, im zweiten einen ebenen Vektor mit den Komponenten k_x und k_y und im dritten Falle einen räumlichen Vektor mit den Komponenten k_x, k_y, k_z. Ihr Produkt stellt im allgemeinen Fall das Skalarprodukt der entsprechenden Vektoren dar. Die Größe ω_k ist die Frequenz der Schwingungen; sie ist mit k durch die Relation $\omega_k = v \cdot k$ verknüpft, wobei v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist.

Zur Bestimmung der FOURIER-Koeffizienten, d. h. der Amplituden A_k der Schwingungen, bilden wir die Ableitung von (6) nach der Zeit, quadrieren sie, genauer gesagt: multiplizieren sie mit dem konjugiert komplexen Ausdruck $\dot{\xi}_x^*$ und der Masse m eines Teilchens und bilden die Summe dieser Ableitungen für alle Teilchen. Im Ergebnis erhalten wir den doppelten Wert der kinetischen Energie der Teilchen für die Schwingungen in der betrachteten Richtung, d. h. wegen der Gleichheit der mittleren kinetischen und der mittleren potentiellen Energie die Gesamtenergie der Wärmeschwingungen. Diese ist folglich gleich

$$W = \sum_x \frac{1}{2} m \dot{\xi}_x \dot{\xi}_x^* = \sum_x \sum_k \sum_{k'} \frac{1}{2} m \omega_k \omega_{k'} A_k A_{k'}^* e^{i(k'-k)x}$$
$$= \frac{m}{2} \sum_k \sum_{k'} \omega_k \omega_{k'} A_k A_{k'}^* \sum_x e^{i(k'-k)x}.$$

Die Summe $\sum\limits_x e^{i(k'-k)x}$ ist für $k \neq k'$ gleich Null und für $k = k'$ gleich der Teilchenzahl N. Somit führt der obige Ausdruck für W auf die einfache Summe

$$W = \frac{1}{2} mN \sum_k \omega_k^2 |A_k|^2 = \frac{1}{2} Mv^2 \sum_k k^2 |A_k|^2 \tag{6a}$$

(M ist die Gesamtmasse des Körpers). Die Additivität von W bezüglich der verschiedenen Normalschwingungen bei Vernachlässigung der Quanteneffekte entspricht einer gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf die Normalschwingungen. Bezeichnen wir das Produkt der absoluten Temperatur und der BOLTZMANN-Konstante mit θ, so erhalten wir also

$$\frac{1}{2} Mv^2 k^2 |A_k|^2 = \theta. \tag{6b}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Amplituden A_k den entsprechenden Wellenzahlen umgekehrt proportional sind.

Wir kommen nun zur Betrachtung der grundlegenden, uns interessierenden Frage der Fluktuationen des Abstandes zwischen zwei Teilchen x und x' oder des quadratischen Mittelwertes ihrer gegenseitigen Verschiebung in einer gegebenen Richtung

$$\xi_{xx'} = \xi_x - \xi_{x'}$$

in Abhängigkeit vom Abstand $(x - x')$ zwischen ihren Gleichgewichtslagen. Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit dem konjugiert komplexen, so erhalten wir

$$|\xi_{xx'}|^2 = |\xi_x|^2 + |\xi_{x'}|^2 - \xi_x \xi_{x'}^* - \xi_x^* \xi_{x'}.$$

Uns interessiert nicht nur der zeitliche Mittelwert dieses Ausdruckes, sondern auch der räumliche, für eine gegebene relative Lage der beiden Teilchen, genauer ihrer Gleichgewichtslagen, d. h. für einen gegebenen Wert der (vektoriellen) Differenz $x - x' = r$.

Setzen wir $x' = x - r$, so haben wir den erhaltenen Ausdruck über alle Werte x (für $r = \text{const}$) zu summieren und durch N zu dividieren. Wir erhalten hierbei gemäß (6)

$$\begin{aligned} \overline{|\xi_{xx'}|^2} &= 2\,\overline{|\xi_x|^2} - \frac{1}{N} \sum_x \sum_k \sum_{k'} \left[A_k A_{k'}^* e^{i(k'x' - kx)} + A_k^* A_{k'} e^{i(kx - k'x')}\right] \\ &= 2\,\overline{|\xi_x|^2} - \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} A_k A_{k'}^* e^{-ik'r} \sum_x e^{i(k'-k)x} \\ &\quad - \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} A_k^* A_{k'} e^{ik'r} \sum_x e^{i(k-k')x} \end{aligned}$$

oder, da $\sum\limits_x e^{\pm i(k'-k)x}$ für $k' \neq k$ gleich Null und für $k' = k$ gleich N ist, gilt

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = 2\,\overline{|\xi_x|^2} - 2 \sum_k |A_k|^2 \cos kr,$$

und es folgt endgültig, in Verbindung mit $\overline{|\xi_x|^2} = \sum\limits_k |A_k|^2$,

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = 4 \sum_k |A_k|^2 \sin^2 \frac{kr}{2}. \tag{7}$$

Setzen wir hierbei den Ausdruck (6b) für $|A_k|^2$ ein und ersetzen wir die Summation durch eine Integration, so erhalten wir folgende Ausdrücke:

im linearen Falle $$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\theta L}{M v^2} \int \frac{\overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}}{k^2} dk; \tag{7a}$$

im ebenen Falle $$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi S\theta}{M v^2} \int \frac{\overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}}{k} dk; \tag{7b}$$

im räumlichen Falle $$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{32\pi V\theta}{M v^2} \int \overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)} dk. \tag{7c}$$

Hierbei bezeichnet im zweiten und dritten Falle die Größe $\overline{\sin^2 \frac{kr}{2}}$ den Mittelwert von $\sin^2 \frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}}{2}$ für die verschiedenen Richtungen des Vektors $\mathfrak{k}$ relativ zu $\mathfrak{r}$ für einen konstanten Wert von $\mathfrak{k}$. In allen drei Fällen können wir die Integration über k von Null bis $k_{\max} \approx \frac{1}{2a}$ erstrecken.

Führen wir im ersten Falle als Integrationsvariable die Größe $\frac{kr}{2} = U$ ein, so folgt

$$\int_0^{k_{\max}} \frac{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}{k^2} dk = \frac{r}{2} \int_0^{\frac{r k_{\max}}{2}} \frac{\sin^2 U}{U^2} dU.$$

Für $r \gg d$, d. h. für $r k_{\max} \gg 1$, können wir die obere Grenze durch ∞ ersetzen, so daß wir

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \text{const} \cdot r$$

erhalten, d. h. das Ergebnis von PRINS, das oben elementar gefunden wurde.

Bezeichnen wir den Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{r}$ durch φ, so gilt im zweiten Falle

$$\overline{\sin^2\left(\frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}}{2}\right)} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right) d\varphi$$

und folglich $$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi S\theta}{M v^2}\,\frac{1}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} \frac{dk}{k} \int_0^{2\pi} \sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right) d\varphi.$$

Dieses Integral ist in geschlossener Form nicht auswertbar. Es ist jedoch nicht schwer, es näherungsweise zu bestimmen, wenn wir $\overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right)}$ durch $\left(\frac{kr}{2}\right)^2 \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{8} k^2 r^2$ für $\frac{kr}{2} < \frac{\pi}{2}$ und durch $\frac{1}{2}$ für $\frac{kr}{2} > \frac{\pi}{2}$ ersetzen.

Im Ergebnis erhalten wir

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{\pi^3 S\theta}{Mv^2} + \frac{8\pi S\theta}{Mv^2} \ln \frac{r k_{\max}}{\pi}.$$

Somit wächst dieser Ausdruck für große Werte von r logarithmisch, was mit dem von PEIERLS erhaltenen Ergebnis übereinstimmt.

Wir erhalten im dritten Falle schließlich

$$\overline{\sin^2\left(\frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}}{2}\right)} = \frac{1}{2}\left[1 - \overline{\cos\left(\frac{kr}{2}\cos\vartheta\right)}\right],$$

wobei ϑ der Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{r}$ ist, oder, da

$$\overline{\cos\left(\frac{kr}{2}\cos\vartheta\right)} = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1}\cos\left(\frac{kr}{2}z\right)dz = \frac{\sin\frac{kr}{2}}{\frac{kr}{2}}$$

ist,

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}\left[k_{\max} - \frac{2}{r}\int_0^{\frac{rk_{\max}}{2}} \frac{\sin U}{U}\,dU\right].$$

Für $k_{\max} \gg 1$ geht diese Formel in

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}\left[k_{\max} - \frac{2\pi}{r}\right] \approx \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}\,k_{\max}$$

über, d. h. $\overline{|\xi_{xx'}|^2}$ ist praktisch von r unabhängig. Man überzeugt sich leicht davon, daß hierbei $\overline{|\xi_{xx'}|^2}$ den gleichen Zahlenwert besitzt, den man auch aus der elementaren Theorie für die Wärmeschwingungen eines mit einer dem Abstand proportionalen Kraft an seine Gleichgewichtslage gebundenen Atoms erhalten würde.

In seiner Arbeit über die thermodynamische Theorie des Schmelzens versuchte LANDAU [1]), indem er PEIERLS folgte, die Unmöglichkeit der Existenz ein- und zweidimensionaler Kristallgitter nachzuweisen. LANDAU vereinfachte die Überlegungen von PEIERLS und beschränkte sich auf die Berechnung des quadratischen Mittelwertes der absoluten Verschiebung eines der Atome aus der entsprechenden Gleichgewichtslage, d. h. der Größe

$$\overline{|\xi_x|^2} = \sum_k A_k A_k^*.$$

Indem er hier $|A_k|^2 \sim \frac{1}{k^2}$ setzt, gemäß (6b), und die Summation durch eine Integration von 0 bis $k_{\max}$ ersetzt, erhält LANDAU einen endlichen Wert für $\overline{|\xi_x|^2}$ im Falle eines räumlichen Gitters und einen unendlichen im Falle

---

[1]) Siehe L. LANDAU, Journ. f. exp. u. theor. Phys. (Л. Ландау, ЖЭТФ), 7, 627, 1937.

des ebenen und des linearen Gitters, woraus er die Unmöglichkeit der Existenz ein- und zweidimensionaler Kristalle folgert.

Diese Schlußfolgerung erhält er durch das Ersetzen der Summation durch eine Integration über k mit der unteren Grenze Null. Im dreidimensionalen Falle führt dies zu keinem Fehler, da der Integrand $A_k^2 \, 4\pi k^2$ für $k \to 0$ einen endlichen Wert behält. Im zweidimensionalen wie auch im eindimensionalen Falle wird die offensichtlich einen endlichen Wert besitzende Summe $\sum_k |A_k|^2$ völlig unbegründet durch ein divergentes Integral der Form

$$\int_0^{k_{\max}} \frac{dk}{k} \quad \text{oder} \quad \int_0^{k_{\max}} \frac{dk}{k^2} \quad \text{ersetzt.}$$

Die Divergenz dieser Integrale hängt unmittelbar mit dem (linearen oder logarithmischen) Anwachsen der Quadrate der relativen Verschiebungen der verschiedenen Atome bei einer Vergrößerung der Abstände zwischen ihren Gleichgewichtslagen zusammen. Dieses Ergebnis beweist also nicht nur in keiner Weise eine Unmöglichkeit der Existenz linearer oder zweidimensionaler Gitter, die durch regelmäßige Anordnung dieser Gleichgewichtslagen gebildet werden, für $T > 0$, sondern setzt umgekehrt deren Existenz voraus. Hieraus folgt lediglich die Tatsache, daß die Streuung von Röntgenstrahlen durch solche Gitter einen relativ diffusen Charakter haben muß, ähnlich der durch die gewöhnlichen — dreidimensionalen — Flüssigkeiten hervorgerufenen.

Vom experimentellen Standpunkt ist die Frage ebenso klar wie vom theoretischen. Ebenen Gittern begegnet man bei einer Vielzahl von Kristallen mit einem komplizierten Aufbau, z. B. beim Graphit. Tatsächlich sind diese ebenen Gitter durch VAN DER WAALSsche Kräfte schwach miteinander verbunden. Letztere kann man jedoch schwerlich als für die Stabilisierung der durch sie verknüpften Gitter verantwortlich ansehen. Lineare (eindimensionale) Kristalle existieren in der Natur ebenfalls, und zwar in Form linearer Makromoleküle verschiedener hochpolymerer Stoffe des Kautschuktyps (siehe Kapitel VIII). Eine Störung der Regelmäßigkeit in ihrem Aufbau führt hierbei, wie wir später (Kapitel VIII) sehen werden, zu einer Krümmung der linearen Makromoleküle, als welche solche Kristalle in der Natur auftreten.

§ 5. Die Abhängigkeit der Struktur der Flüssigkeiten vom freien Volumen; die Theorie von KIRKWOOD

Kehren wir zur Frage der Struktur von Flüssigkeiten zurück, so haben wir vor allem festzustellen, daß der grundlegende Faktor, von dem diese abhängt, nicht die Temperatur, sondern das Volumen ist. Diese Tatsache folgt unmittelbar daraus, daß sich die Flüssigkeit im Schmelzpunkt nur durch ein größeres Volumen vom Kristall unterscheidet. Dieses zusätzliche Volumen, das in der Regel „freies Volumen“ der Flüssigkeit genannt wird, ist die

Ursache für die „Freizügigkeit", die die individuelle Beweglichkeit der Teilchen einer Flüssigkeit und damit ihre Liquidität gewährleistet. Es ist aber auch die Voraussetzung für die Abweichung der Teilchen von der regelmäßigen Anordnung zueinander, wie sie in Kristallen anzutreffen ist.

Dem widerspricht auf den ersten Blick die Tatsache, daß bei hohen Drucken und entsprechend hohen Temperaturen das spezifische Volumen der Flüssigkeit kleiner sein kann als das spezifische Volumen des gleichen Stoffes im kristallinen Zustand unter gewöhnlichen Drucken und Temperaturen. In diesem Falle kann also der Einfluß der Temperaturerhöhung den Einfluß der Volumenverkleinerung kompensieren. Dies kann jedoch mit dem obigen Gesichtspunkt in Übereinstimmung gebracht werden, wenn man den Teilchen nicht konstante Abmessungen zuschreibt, sondern die Möglichkeit einer gewissen Kompression bei ihrer gegenseitigen Annäherung berücksichtigt. Diese mit dem Übergang von kinetischer Energie der Wärmebewegung in potentielle Energie der Abstoßungskräfte zusammenhängende Kompression wird mit einer Erhöhung der Temperatur bei konstantem Flüssigkeitsvolumen zunehmen. Dadurch erscheint das freie Volumen auf Kosten des Eigenvolumens der Teilchen vergrößert.

In ihrer Arbeit aus dem Jahre 1927 versuchten PRINS und ZERNIK die Strukturdiffusion in Flüssigkeiten auf ihr gegenüber dem Kristall größeres Volumen zurückzuführen. Später jedoch nahm PRINS den offensichtlich falschen reinen „Temperatur"-Standpunkt ein, den wir oben behandelt haben.

Der Einfluß des freien Volumens auf den Unordnungsgrad in der Verteilung der Teilchen ist am einfachsten an Hand eines eindimensionalen Systems zu erklären, das sich für diesen Fall nicht wesentlich vom dreidimensionalen unterscheidet. Der Einfachheit halber setzen wir zunächst voraus, daß die Teilchen einander nicht anziehen und sich wie absolut feste Kugeln mit einem bestimmten Durchmesser a_0 verhalten. Ihre regelmäßige Anordnung im festen oder kristallinen Zustand wird dadurch gewährleistet, daß sie (z. B. unter dem Einfluß eines äußeren Druckes) unmittelbar miteinander in Berührung kommen, wobei sie im eindimensionalen Falle eine Kette bilden, in der ihre Mittelpunkte stets um den gleichen Abstand a_0 voneinander entfernt liegen. Ist ihre Gesamtzahl gleich N, so ist die Länge der Kette unter diesen Voraussetzungen gleich $L_0 = N a_0$.

Wir stellen uns nun vor, daß die Gesamtlänge der Kette von uns auf L vergrößert wird derart, daß auf jedes Teilchen die Länge $L/N = a > a_0$ entfällt. Würden die Teilchen hierbei regelmäßig, d. h. so angeordnet bleiben, daß sich ihre Mittelpunkte im Abstand a voneinander befinden, so würde zwischen zwei benachbarten Teilchen ein Zwischenraum der Größe $\Delta a = a - a_0$ auftreten. Dieser Zwischenraum entspricht dem „freien Volumen", das auf ein Teilchen entfällt. Das Produkt aus dieser Größe und N, d. h. die Differenz $L - L_0$, entspricht dem freien Volumen des Gesamtsystems (im betrachteten Falle müßte man natürlich nicht von einem Volumen, sondern von einer Länge sprechen).

Wir setzen voraus, daß die Teilchen z. B. infolge der Wärmebewegung alle möglichen Konfigurationen auf der Geraden, längs welcher die Mittelpunkte

angeordnet sind, annehmen. Die einzige einschränkende Bedingung sei das Beibehalten ihrer Reihenfolge, was durch die Ungleichungen

$$x_1 < x_2 < \ldots < x_N$$

ausgedrückt wird. Hierbei bezeichnet x_i die Koordinate des i-ten Teilchens, d. h. den Abstand dieses Teilchens vom Anfangspunkt $x = 0$ in Richtung der positiven x-Achse. Wir setzen voraus, daß sich in diesem Punkte der Mittelpunkt des unbeweglichen Anfangsteilchens befindet, so daß $x_1 \geqq a_0$ ist. Analoge Ungleichungen

$$x_s - x_{s-1} \geqq a_0 \quad (s = 1, 2, \ldots, N - 1)$$

gelten für alle übrigen Teilchenpaare; das letzte, N-te Teilchen wollen wir ebenfalls als unbeweglich im Punkte $x_N = L$ annehmen.

Unter solchen vereinfachenden Voraussetzungen kann das Problem der wahrscheinlichen Verteilung der Teilchen relativ zu einem von ihnen (z. B. zum Anfangsteilchen), d. h. die Bestimmung der Funktion $g(r)$, die wir oben betrachteten und die im eindimensionalen Falle mit der Funktion $\varrho(r)$ zusammenfällt, elementar nach der gleichen Methode gelöst werden, nach der in der Theorie von CLAUSIUS und SMOLUCHOWSKI das Problem der Verteilung der freien Weglänge der Teilchen eines Gases gelöst wird.

Wir betrachten dieses Problem zunächst in einer noch stärker vereinfachten Form, die verschwindend kleinen Abmessungen der Teilchen entspricht ($a_0 = 0$). Unter diesen Voraussetzungen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich eines von ihnen im Intervall x auf der Geraden L befindet, von der Lage dieses Intervalls und der Anordnung aller übrigen Teilchen unabhängig und dem Quotienten x/L gleich. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich keines der Teilchen in diesem Intervall befindet, ist gleich $\left(1 - \frac{x}{L}\right)^N = \left(1 - \frac{x}{aN}\right)^N$. Für $N \to \infty$ und $a = \text{const}$ geht dieser Ausdruck in den bekannten CLAUSIUSschen Ausdruck $e^{-\frac{x}{a}}$ über. Diesen kann man als die Wahrscheinlichkeit dafür ansehen, daß sich bei einem mittleren Teilchenabstand a innerhalb des Abstandes x von einem bestimmten Anfangsteilchen ($i = 0$) kein anderes Teilchen befindet.

Analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich n-Teilchen innerhalb des Intervalls x befinden, den Ausdruck

$$\frac{N(N-1)\ldots(N-n+1)}{1 \cdot 2 \ldots n}\left(\frac{x}{aN}\right)^n \left(1 - \frac{x}{aN}\right)^{N-n}, \tag{8}$$

der für $N \to \infty$ in den bekannten Ausdruck der Theorie von SMOLUCHOWSKI übergeht:

$$P_n = e^{-\frac{x}{a}} \frac{1}{n!}\left(\frac{x}{a}\right)^n. \tag{8a}$$

Die Summe der Reihe $\sum\limits_{n=0}^{\infty} P_n$ ist gleich 1, wie es natürlich der Bedeutung dieser Größe nach ja auch sein muß. Das Maximum des Ausdruckes (8)

erhält man für $x = na$, d. h. $n = x/a$. Dies entspricht der mittleren Anzahl der Teilchen, die auf das Intervall x entfallen, bzw. der mittleren Länge des Intervalls x, in dem sich n Teilchen befinden. Setzen wir $x = na + \xi$ und betrachten ξ als eine gegenüber $\overline{x} = na$ kleine Größe, so gilt für $n \gg 1$

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \left(n + \frac{\xi}{a}\right)^n = n^n \left(1 + \frac{\xi}{na}\right)^n = n^n e^{\frac{\xi}{a} - \frac{\xi^2}{2na^2}},$$

da
$$\ln\left(1 + \frac{\xi}{an}\right)^n = n \ln\left(1 + \frac{\xi}{an}\right) \approx n\left(\frac{\xi}{an} - \frac{\xi^2}{2a^2n^2}\right) \quad \text{ist.}$$

Andererseits ist nach der STIRLINGschen Formel $n! = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$. Somit führt die Formel (8) unter den genannten Voraussetzungen auf die GAUSSsche Formel

$$P_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}\, e^{-\frac{\xi^2}{2na^2}},$$

wobei die Breite des Maximums $\sqrt{\overline{\xi^2}}$ gleich $a\sqrt{n}$ ist, d. h., sie ist der Quadratwurzel aus dem mittleren Abstand des n-ten Teilchens vom Ausgangsteilchen proportional. Dieses Ergebnis stimmt mit dem überein, das PRINS, ausgehend von einer Betrachtung der Wärmeschwankungen elastisch miteinander verbundener Teilchen, erhielt. Wir bemerken aber, daß in unserem Falle der quadratische Mittelwert der Schwankung $\sqrt{\overline{\xi^2}}$ von der Temperatur völlig unabhängig ist.

Die Summe der Ausdrücke (8a) für aufeinanderfolgende n-Werte von 0 bis k,

$$Q_{k+1}(x) = \sum_0^k P_n = e^{-\frac{x}{a}} \sum_{n=0}^{k} \frac{1}{n!}\left(\frac{x}{a}\right)^n \tag{8b}$$

kann in dem von uns betrachteten Falle von Teilchen mit verschwindender Ausdehnung als die Wahrscheinlichkeit dafür angesehen werden, daß sich das $(k + 1)$-te Teilchen vom nullten in einem Abstand befindet, der größer als x ist. Hieraus folgt, daß die Wahrscheinlichkeit $R_{k+1} \cdot dx$ dafür, daß sich das $(k + 1)$-te Teilchen im Intervall zwischen x und $x + dx$ befindet, gleich $-\frac{dQ_{k+1}}{dx}\,dx$ ist, d. h. daß

$$R_{k+1} = -\frac{dQ_{k+1}}{dx}$$

oder, gemäß der Definition von Q_{k+1},

$$R_{k+1}(x) = \frac{P_k(x)}{a}$$

gilt.

Die Wahrscheinlichkeit $g\,dx$ dafür, daß sich irgendein Teilchen im Intervall zwischen x und $x + dx$ befindet, sei es das erste, zweite, n-te usw., ist gleich dem Produkt von dx mit der Summe dieser Ausdrücke für alle k-Werte von 0 bis ∞, d. h. gleich $\frac{dx}{a}$, woraus in Übereinstimmung mit der Tatsache,

daß die Größe a der Abstand ist, in dem sich im Mittel ein Teilchen befindet, $g = 1/a$ folgt.

Wir können nun zu dem Problem der Verteilung von unendlich vielen Teilchen ($N \to \infty$) endlicher Abmessungen ($a_0 > 0$) längs einer Geraden zurückkehren. Eine sich auf diesen Fall beziehende Formel für P_n kann man aus (8a) einfach dadurch erhalten, daß man a durch $\Delta a = a - a_0$ und x durch $x - a_0(n+1)$ ersetzt, d. h. durch den Teil des Intervalls x, der durch die freien Zwischenräume zwischen den Teilchen, einschließlich des nullten und des $(n+1)$-ten, deren Mittelpunkte außerhalb dieses Intervalls liegen, gebildet wird. Es gilt somit

$$P_n(x) = \frac{1}{n!}\left[\frac{x - a_0(n+1)}{\Delta a}\right]^n e^{-\frac{x - a_0(n+1)}{\Delta a}}, \tag{9}$$

wobei $x \geqslant a_0 \cdot n$: Das Maximum dieses Ausdruckes erhält man für $x - a_0(n+1) = n \cdot \Delta a$, d. h. für $x = an + a_0$. Dies entspricht einer regelmäßigen Verteilung der Teilchen längs eines Intervalls $an + a_0$ mit dem gleichen Abstand a der Teilchen voneinander (das Zusatzglied a_0 ist eine Korrektur durch die Randeffekte). Für $n \gg 1$ kann die Formel (9) durch die GAUSSsche Formel

$$P_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(x - na)^2}{2n(\Delta a)^2}} \tag{9a}$$

ersetzt werden, wobei die Breite des Maximums in diesem Falle gleich $\Delta a\sqrt{n}$ ist.

Um die Wahrscheinlichkeit $Q_{k+1}(x)$ dafür zu erhalten, daß sich der Mittelpunkt des $(k+1)$-ten Teilchens in einem Abstand $\geqslant x$ vom nullten befindet, ist folgendes zu berücksichtigen: Wenn in den Grenzen des Intervalls x sich $n < k$ Teilchenmittelpunkte befinden, dann liegt der Mittelpunkt des $(k+1)$-ten Teilchens in einem Abstand, der um mindestens $(k-n)a_0$ größer als x ist. Es gilt folglich an Stelle von (8b)

$$Q_{k+1}(x) = \sum_{n=0}^{k} P_n[x - a_0(k-n)],$$

d. h. gemäß (9)

$$Q_{k+1}(x) = \sum_{n=0}^{k} \frac{1}{n!}\left[\frac{x - a_0(k+1)}{\Delta a}\right]^n e^{-\frac{x - a_0(n+1)}{\Delta a}}, \tag{9b}$$

woraus wir

$$R_{k+1}(x) = -\frac{dQ_{k+1}}{dx} = \frac{1}{\Delta a} P_k[x - a_0(k+1)] \tag{9c}$$

erhalten.

Zur Bestimmung der Dichtefunktion $g(x)$ müssen wir diese Ausdrücke über alle Werte k summieren, für die die Bedingung $a_0(k+1) < x$ erfüllt ist. Insbesondere z. B. für $x < a_0$ gilt $g = 0$. Ferner ist im Intervall $a_0 \leqslant x \leqslant 2a_0$

$$g(x) = \frac{e^{-\frac{x - a_0}{\Delta a}}}{\Delta a}$$

und im Intervall $2a_0 \leqslant x \leqslant 3a_0$

$$g(x) = \frac{e^{-\frac{a - x_0}{\Delta a}}}{\Delta a} + \frac{x - 2a_0}{(\Delta a)^2} e^{-\frac{x - 2a_0}{\Delta a}}$$

usw. Die resultierende Verteilung ist in Abb. 19 graphisch dargestellt. Sie unterscheidet sich von der, die man z. B. bei PRINS durch Anwendung des GAUSSschen Gesetzes erhält, durch das Auftreten eines Maximums im Punkte $x = a_0$ [1].

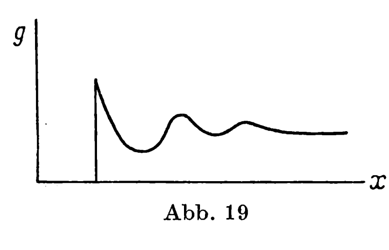


Abb. 19

Eine Verallgemeinerung des erhaltenen Ergebnisses auf den dreidimensionalen Fall erfolgte im Jahre 1939 durch KIRKWOOD [2], der die Funktion $\varrho(r)$ in Abhängigkeit vom Volumen und der Temperatur aus allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik zu bestimmen versuchte, wobei er jedoch keinerlei Modellvorstellungen zugrunde legte und nicht von irgendeiner regelmäßigen Anordnung der Teilchen ausging. Die letzteren behandelte er als feste Kugeln mit dem Durchmesser a_0 (ebenso wie wir es in der oben durchgeführten Rechnung für den eindimensionalen Fall getan haben), wobei er jedoch die Möglichkeit der Wirkung von wechselseitigen Anziehungskräften zwischen den Teilchen berücksichtigte.

Vor einer Darlegung der Arbeit KIRKWOODs sind erst noch folgende Bemerkungen zu machen:

1. Das kleinste Volumen V_0 des Körpers, der durch die betrachteten Teilchen gebildet wird, entspricht einer dichten Packung der Teilchen in einem kubisch-flächenzentrierten oder hexagonalen Kristallgitter, wobei jedes Teilchen mit seinen zwölf Nachbarn zur Berührung kommt. Der einzig mögliche Typ eines Körperaufbaues bei minimalem Volumen (d. h. bei hinreichend hohem Druck) ist also, unabhängig von der Temperatur und von der Größe der molekularen Kohäsionskräfte, eine regelmäßige Kristallstruktur des dicht gepackten Typs.

2. Bei Vergrößerung der Differenz $V - V_0$ ist eine allmähliche Vergrößerung des Unordnungsgrades in der Lage der Teilchen möglich. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei im Verhältnis zu V_0 hinreichend kleinem freiem Volumen $V - V_0$ des Körpers dieses im Körper nur in Form einzelner „Leerstellen" verteilt sein kann, deren Auftreten nicht nur eine Fernordnung, wie sie immer mit der Existenz des Kristallgitters verbunden ist, nicht ausschließt, sondern sie umgekehrt sogar voraussetzt. Entfernt man aus dem Inneren eines Haufens durch äußeren Druck in ein kubisches oder hexagonales Gitter dicht gepreßter Schrotkügelchen ein Kügelchen, so wird ein Volumen $V - V_0$

---

[1]) Ein solches Maximum resultiert daraus, daß die Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen durch deren „Festigkeit", d. h. durch die absolute gegenseitige Undurchdringlichkeit, ersetzt worden sind.

[2]) J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 7, 919, 1939.

der Größenordnung a_0^3 leer. Die Teilchen bilden dann ein Gitter mit einem lokalisierten Fehler in Form einer Leerstelle, die (z. B. durch Schütteln) im gesamten Volumen wandern kann. Dasselbe erhält man beim Entfernen mehrerer Kügelchen aus der Menge so lange, wie die Zahl der so geschaffenen Leerstellen oder „Leeratome" einen bestimmten Bruchteil, z. B. einige Prozent, der Gesamtzahl der Teilchen nicht erreicht. Erst danach kann das Gitter „zusammenbrechen" und die mit ihm verknüpfte Fernordnung verschwinden. Dann verteilt sich der vom Körper absorbierte leere Raum $V - V_0$ in diesem nicht in Form einzelner Atome, sondern mehr oder weniger kontinuierlich. Das Minimalvolumen, bei dem die Fernordnung im Körper verschwinden kann, d. h. bei dem dieser in Form einer amorphen Masse existieren kann, bezeichnen wir mit V^*. Für $V = V^*$ muß in der Anordnung der Teilchen noch ein bedeutender Grad von Nahordnung des gleichen Typs wie die verschwundene Fernordnung erhalten bleiben. Mit einem weiteren Anwachsen des Volumens wird auch diese Nahordnung kleiner und verschwindet vollständig, wenn V ein Mehrfaches von V_0 beträgt.

3. Die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen können bei diesen Verschiebungen eine dreifache Rolle spielen. Erstens können sie den Amorphisationsprozeß des Körpers oder sein Schmelzen bei Erhöhung der Temperatur (und gegebenem äußeren Druck) verzögern, da sie bis zu einem gewissen Grade einem äußeren Druck äquivalent sind. Zweitens bedingen sie, daß bei der durch den Schmelzprozeß erhaltenen Flüssigkeit eine Volumen- und Form-Elastizität beibehalten bleibt (die durch die Liquidität verdeckt ist). Schließlich rufen sie drittens bei niedrigen Temperaturen das Streben der Flüssigkeitsteilchen nach gegenseitiger Annäherung hervor. Dies steht einer gleichmäßigen Verteilung der Teilchen beim Anwachsen des Volumens entgegen und führt so zu einer weiteren Verstärkung der örtlichen Dichtefluktuationen, die auch ohne die Anziehungskräfte auftreten würden. Außerdem ruft dies eine Instabilität aller mit starken allseitigen Dehnungen verbundenen Zustände hervor und führt so zum Zerreißen des festen oder flüssigen Körpers, noch bevor die theoretische Festigkeitsgrenze erreicht ist.

Wir erhalten nach KIRKWOOD

$$\varrho(r) = \varrho_0 e^{-\frac{W(r)}{kT}}, \tag{10}$$

wobei ϱ_0 der Mittelwert der Dichte, den wir im weiteren als Einheit wählen, und $W(r)$ die mittlere Arbeit ist, die geleistet werden muß, um die Mittelpunkte zweier Teilchen auf den Abstand r einander zu nähern, natürlich nicht im Vakuum, sondern im Inneren des betrachteten Körpers (für $r = \infty$ ist $W = 0$ und $\varrho = 1$).

Der Mittelpunkt des zweiten Teilchens kann in einem bestimmten Punkte O' mit dem Abstand r vom Mittelpunkt O des ersten Teilchens nur dann angeordnet werden, wenn für dieses Teilchen vorher der Platz frei gemacht wurde, d. h., wenn eine kugelförmige Höhlung mit dem Volumen $\omega = \frac{4\pi}{3} a_0^3$ und dem Mittelpunkte in O' vorhanden ist. Wir bezeichnen die Arbeit, die

zur Bildung einer solchen Höhlung notwendig ist, mit $U(r)$, den Betrag dieser Arbeit für $r = \infty$ mit U_0 und schließlich die Arbeit der Anziehungskräfte beim Übergang des zweiten Teilchens aus dem Unendlichen in den Punkt O' mit $\chi(r)$. Die Arbeit $W(r)$ können wir dann durch die Formel

$$W(r) = U(r) - U_0 + \chi(r) \tag{10a}$$

ausdrücken.

Wir bezeichnen ferner mit $p(r)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Mittelpunkt eines der $N-2$ Teilchen (die beiden betrachteten sind ausgenommen) in der Höhlung ω liegt, die den Punkt O' umgibt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß keines von diesen in diese Höhlung fällt, so daß die letztere für das „zweite" Teilchen zugängig bleibt, ist folglich $1 - p(r)$.

Nach dem BOLTZMANNschen Gesetz gilt zur Bestimmung der Arbeit $U(r)$:

$$1 - p(r) = e^{-\frac{U(r)}{kT}}. \tag{11}$$

Hieraus folgt nach (10) und (10a)

$$\varrho(r) = \frac{1 - p(r)}{1 - p_0} e^{-\frac{\chi(r)}{kT}}, \tag{11a}$$

wobei p_0 der Wert von p bei $r = \infty$ ist, so daß $1 - p_0 = e^{-\frac{U_0}{kT}}$ ist. Andererseits folgt aus der Definition von ϱ, daß die Wahrscheinlichkeit $p(r)$ proportional dem Integral $\int_{(\omega)} \varrho(r)\, dV$ ist, das sich über das Volumen der Höhlung ω erstreckt. Um zu berücksichtigen, daß sich in dieser Höhlung die Mittelpunkte mehrerer Teilchen (bis zu 12) befinden können, nimmt KIRKWOOD an, daß

$$p(r) = \text{const}\,[1 + \eta(r)] \int_{(\omega)} \varrho\, dV$$

gilt, wobei $\eta(r)$ ein Korrektionsglied ist, das für $r \to \infty$ gegen Null strebt. Berücksichtigen wir, daß das Integral in diesem Falle auf ω führt, so können wir die vorhergehende Formel in der Form

$$p(r) = p_0\,[1 + \eta(r)]\, \frac{1}{\omega} \int_{(\omega)} \varrho(r)\, dV \tag{12}$$

darstellen.

Setzen wir diesen Ausdruck in (11a) ein, so erhalten wir folgende Integralgleichung für die Funktion $\varrho(r)$:

$$\varrho(r) = \frac{e^{-\frac{\chi(r)}{kT}}}{1 - p_0} \left\{1 - p_0\,[1 + \eta(r)]\, \frac{1}{\omega} \int_{(\omega)} \varrho(r)\, dV\right\}. \tag{13}$$

Das hier auftretende Volumenintegral kann durch Einführung von Bipolarkoordinaten mit den Mittelpunkten in O und O' auf ein einfaches

zurückgeführt werden. Wir bezeichnen den Abstand des Volumenelements dV von O bzw. O' mit R bzw. R' und erhalten (Abb. 20):

$$\int\limits_{(\omega)} \varrho(r)\, dV = \frac{2\pi}{r} \int\limits_{r-a}^{r+a} \int\limits_{|r-R|}^{a} \varrho(r)\, R\, R'\, dR\, dR'$$

$$= -\frac{\pi}{r} \int\limits_{r-a}^{r+a} \varrho(r)\,[(r-R)^2 - a^2]\, R\, dR = \omega - \frac{\pi a^3}{x} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\, ds,$$

mit
$$x = \frac{r}{a}, \quad s = \frac{R}{a},$$

$$\frac{1}{x}\varphi(x) = \begin{cases} \varrho(r) - 1 & \text{für } x > 1 \\ -1 & \text{für } 0 < x < 1 \end{cases}$$

$$K(x-s) = \begin{cases} (x-s)^2 - 1 & \text{für } |x-s| < 1 \\ 0 & \text{für } |x-s| > 1. \end{cases}$$

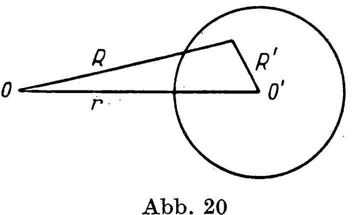


Abb. 20

Setzen wir ferner $f(x) = x\left[e^{-\frac{\chi}{kT}}(1 - \frac{1}{3}\eta\lambda) - 1\right]$,

$$\lambda = \frac{3p_0}{1-p_0} = 3\left(e^{-\frac{U_0}{kT}} - 1\right),$$

so können wir die Gleichung (13) wie folgt umschreiben:

$$\varphi(x) = f(x) + \frac{\lambda}{4}(1+\eta)\, e^{-\frac{\chi}{kT}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\, ds \tag{13a}$$

oder näherungsweise:

$$\varphi(x) = f(x) + \frac{\lambda}{4} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\, ds, \tag{13b}$$

da $\eta \to 0$ und $\chi \to 0$ für $r \to \infty$ gilt; in der gleichen Näherung ist

$$f(x) = -x\left(\frac{1}{3}\lambda\eta + \frac{\chi}{kT}\right).$$

Es ist anzumerken, daß $f(x)$ nur für $x > 1$ und die gesuchte Funktion $\varphi(x)$ nur für $x > 0$ sinnvoll sind.

Zur Vereinfachung der Lösung setzen wir im Sinne einer Definition

$$\varphi(-x) = \varphi(x) \quad \text{und} \quad f(-x) = f(x).$$

Wir stellen weiter diese Funktionen in Form von FOURIERintegralen dar:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} L(u) e^{-iux} du, \qquad f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} l(u) e^{-iux} du,$$

wobei

$$L(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) e^{iux} dx, \qquad l(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{iux} dx$$

gilt. Setzen wir die beiden letzten Ausdrücke in die Näherungsgleichung (13b) ein, so erhalten wir

$$\frac{l(u)}{L(u)} = 1 - \frac{\lambda}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} K(t) e^{iut} dt,$$

oder setzen wir $iu = z$ und $\frac{l(u)}{L(u)} = F(z)$, so ist

$$F(z) = 1 + \frac{\lambda}{z^3} \cdot (z \cdot \mathfrak{Cos}\, z - \mathfrak{Sin}\, z). \tag{14}$$

Ersetzen wir im FOURIERintegral für $\varphi(x)$ die Größe $L(u)$ durch $\frac{l(u)}{F(z)} = \frac{l(-iz)}{F(z)}$, so erhalten wir unter den Voraussetzungen, daß $l(-iz)$ in der rechten Halbebene analytisch ist und daß der Ausdruck $\frac{z \cdot l(-iz)}{F(z)} e^{-z}$ für $|z| \to \infty$ gegen Null strebt, nach dem Residuensatz der Funktionentheorie für $x > 1$

$$\varphi(x) = \sum_n A_n e^{-z_n x}, \tag{15}$$

mit

$$A_n = -\sqrt{2\pi} \frac{l(-iz_n)}{F'(z_n)}. \tag{15a}$$

Hierbei sind z_n die Wurzeln der Gleichung $F(z) = 0$ in der Form $z_n = \alpha_n \pm i\beta_n$ (paarweise konjugiert).

Wir haben folglich in erster Näherung, d. h. unter Beschränkung auf nur ein Glied der Reihe (15), das dem kleinsten Wert von $|z_n|$ entspricht:

$$\varrho(x) - 1 \approx \frac{A}{x} e^{-\alpha x} \cos(\beta x + \delta). \tag{16}$$

Hierbei kann man die „Amplitude“ A und die „Phase“ δ, ohne einen expliziten Ausdruck für die Funktion $f(x)$ zu haben, aus den Bedingungen

$$\varrho(a) = 0 \text{ und } \int\limits_0^\infty [\varrho(r) - 1]\, r^2\, dr = \frac{a^3}{3}$$

berechnen, die

$$A = -\sqrt{1 + \mathrm{tg}^2\,\delta}; \quad \mathrm{tg}\,\delta = \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2 + 3\,[\alpha\,(\alpha^2 + \beta^2) + \alpha^2 - \beta^2]}{3\,[\beta\,(\alpha^2 + \beta^2) + 2\alpha\beta]}$$

ergeben.

Die Formel (16) beschreibt eine Dichteverteilung annähernd des gleichen Typs, wie er sich aus dem Röntgenogramm von Flüssigkeiten ergibt. Das Abklingen der Dichteschwankungen mit wachsendem x, das durch den Realteil der Wurzel z bestimmt wird, ist für das Fehlen der Fernordnung charakteristisch und stimmt in allgemeinen Zügen mit dem überein, was wir oben für den eindimensionalen Fall gefunden haben (d. h., es wird durch eine Exponentialfunktion vom CLAUSIUSschen, nicht aber vom GAUSSschen Typ bestimmt). Der wesentliche Unterschied zwischen dem drei- und dem eindimensionalen Fall besteht darin, daß eine Lösung des betrachteten Typs im dreidimensionalen Fall nur für solche Parameter λ existiert, die kleiner als ein gewisser kritischer Wert $\lambda^* = 34{,}8$ sind, während für $\lambda > \lambda^*$ die Wurzeln der Gleichung $F(z) = 0$ rein imaginär sind, was einer Dichteverteilung entspricht, wie sie die Existenz einer Fernordnung, d. h. die Kristallstruktur, kennzeichnet. Bei dichter Packung der Teilchen wäre die zur Bildung der Höhlung ω erforderliche Arbeit U_0 nach KIRKWOOD unendlich, d. h. $p_0 = 1$ und folglich $\lambda = \infty$. Für $\lambda = 35$ ist $1 - p_0 = -3/38$. Diese Größe kann man offensichtlich als den kleinsten Wert für das freie Volumen eines Systems von Kugeln ansehen, bei dem eine gleichmäßige Verteilung der Kugeln ohne Fernordnung möglich ist; der Wert ist auf das im Mittel auf ein Teilchen entfallende Volumen bezogen. Die kleinste Volumenvergrößerung beim Schmelzen kann also ungefähr 8% betragen. Dieses Ergebnis stimmt hinreichend genau mit den experimentellen Daten überein.

Gemäß der Formel $1 - p_0 = e^{-\frac{U_0}{kT}}$ entspricht dem letztgenannten Wert für $1 - p_0$ der Wert $\frac{U_0}{kT} = 2{,}4$. Das Zusammenfallen dieses Wertes mit dem mit k multiplizierten Verhältnis der latenten Schmelzwärme zur Schmelztemperatur (TROUTONsche Regel) ist sicher als zufällig zu betrachten, da die Bildungsarbeit der Höhlung ω in der Flüssigkeit in keinem Zusammenhang mit der Schmelztemperatur steht.

Die dargelegte Theorie kann nicht als die endgültige Lösung des Problems der Struktur einfacher Flüssigkeiten und des Schmelzmechanismus betrachtet werden, da die KIRKWOODschen Überlegungen eine Reihe von Annahmen und Vereinfachungen enthalten, die den physikalischen Sinn der erhaltenen Ergebnisse fragwürdig erscheinen lassen. Der Aufbau einer strengeren und exakteren Theorie, die auf dem GIBBSschen Verteilungsgesetz der Teilchen des Körpers auf alle möglichen Konfigurationen beruht, erwies

sich bis heute nur für den linearen Fall als möglich. Da diese Theorie, die eine Verallgemeinerung der bereits am Anfang dieses Paragraphen dargelegten darstellt, nur illustrative Bedeutung besitzt und das grundlegende Problem der Volumenvergrößerung beim Schmelzen überhaupt nicht berücksichtigt, wollen wir sie hier nicht betrachten.

§ 6. Die Zustandsgleichung kristalliner Körper und das Schmelzen

Im vorigen Paragraphen behandelten wir das Volumen als den — neben dem Einfluß der zwischen den Teilchen wirkenden Bindungskräfte — praktisch für den kristallinen oder amorphen Aufbau des Körpers bestimmenden Faktor. In der Theorie von KIRKWOOD werden diese Kräfte nur indirekt berücksichtigt und könnten völlig durch einen äußeren Druck ersetzt werden. Somit wird in der KIRKWOODschen Behandlung eine Flüssigkeit eigentlich als ein stark komprimiertes Gas angesehen oder vielleicht als ein Stoff, der sich oberhalb der kritischen Temperatur befindet und trotzdem bei genügend starker Kompression in den Kristallzustand übergehen kann (vgl. §1).

Eine derartige Behandlung ist für eine Beschreibung der Eigenschaften fester und flüssiger Körper sowie des Schmelzprozesses bei gewöhnlichen Drucken und nicht zu hohen Temperaturen wenig geeignet. In diesem Falle spielen nämlich die Bindungskräfte die Hauptrolle, die durch die Wärmebewegung überwunden werden, was durch die Volumenvergrößerung, die ihrerseits von der Wärmebewegung abhängt, erleichtert wird. Im § 1 wurde gezeigt, daß bei einer Volumenvergrößerung des Körpers um ungefähr 50% (gegenüber dem kleinsten Volumen V_0, das den Werten $p = 0$ und $T = 0$ entspricht) die Festigkeitsgrenze desselben erreicht wird. Hierbei strebt der Kompressionsmodul des Körpers gegen Null (wenn man den Einfluß der Wärmebewegung nicht berücksichtigt), d. h. der Körper wird absolut „weich“. Ein merkliches „Erweichen“ des kristallinen Körpers, das sich in einer Erhöhung seiner Kompressibilität äußert, muß bereits bei einer Volumenvergrößerung weit unterhalb des der Festigkeitsgrenze entsprechenden Volumens V^* eintreten.

Es ist klar, daß in diesem Falle (bei Volumenvergrößerung) die Beibehaltung einer regelmäßigen Kristallstruktur nur unter Erniedrigung der Schmelztemperatur gegenüber ihrem gewöhnlichen Wert möglich ist. Im Grenzfall $V = V^*$ strebt die Schmelz-, genauer: die Amorphisationstemperatur des Körpers offensichtlich gegen den absoluten Nullpunkt.

Für $T > 0$ können die Wärmeschwingungen der Atome zu lokalen Rissen im Körper schon bei solchen Volumina führen, die noch weit vom Grenzwert V^* entfernt liegen. Diese lokalen Risse, die von den temperaturabhängigen Dichteschwankungen des Körpers herrühren, besitzen nur zeitweiligen Charakter, da sie, wenn der Zusammenhang des Körpers in ihrer Nähe erhalten bleibt, schnell „ausgeheilt“ werden. Als Ergebnis solcher lokaler, kurzzeitiger Risse wird jedoch die regelmäßige Anordnung der Atome in den Knoten des Kristallgitters oder ihre Bindung an diese Knoten als Gleich-

gewichtslagen um so stärker gestört, je höher die Temperatur und je größer das Volumen sind.

Es soll daran erinnert werden, daß die Knoten des Kristallgitters nicht Punkte sind, die durch irgendein äußeres Kraftfeld bestimmt sind oder irgendwelchen „absoluten“ Gleichgewichtslagen der Atome entsprechen. Das sie bestimmende Feld ist ein inneres Feld, das durch die Atome selbst erzeugt wird. Die Regelmäßigkeit in der Anordnung der letzteren ist zugleich Ursache und Folge der Existenz dieses inneren Feldes, das die Wechselwirkung der Atome untereinander charakterisiert. Mit anderen Worten, diese Regelmäßigkeit stellt einen „kooperativen“ Effekt dar; die Verringerung der Regelmäßigkeit bildet also selbst einen Faktor, der zur weiteren Verringerung der Regelmäßigkeit beim Vorhandensein einer Wärmebewegung beiträgt.

Eine quantitative Formulierung dieser Tatsache wird durch das Fehlen einer passenden Definition des Ordnungsgrades in der Anordnung der Atome eines Körpers erschwert. Am natürlichsten ist es, hierbei von der Betrachtung der Verschiebungen der Atome gegenüber den entsprechenden Gitterplätzen auszugehen. Solange diese Verschiebungen nicht groß sind, behalten diese Gitterplätze den physikalischen Sinn wirklicher Gleichgewichtslagen. Mit zunehmender Vergrößerung der Atomverschiebungen verlieren sie diese Bedeutung mehr und mehr und werden zu geometrischen Fiktionen. Wir bezeichnen mit ζ' die Verschiebung eines Atoms relativ zum „entsprechenden“ Gitterplatz (unabhängig davon, ob der letztere tatsächlich eine Gleichgewichtslage ist oder nicht) und mit $f'\zeta'$ den Mittelwert der Kraft, die bestrebt ist, das Atom auf den Gitterplatz zurückzuziehen, d. h. den Mittelwert der Projektion der tatsächlich auf das Atom wirkenden Kraft auf die Gerade, die dieses mit dem betrachteten Gitterplatz verbindet. Wenn alle Gitterplätze mit den Gleichgewichtslagen der Atome zusammenfallen, nimmt f' den bestimmten Wert f an, der das ideal regelmäßige Kristallgitter charakterisiert. Im allgemeinen Falle ist f' selbstverständlich als das Produkt von f und dem Ordnungsgrad η anzusetzen, der seinerseits durch die Formel

$$\eta = 1 - \frac{\overline{\zeta'^2}}{a^2}$$

bestimmt werden kann, worin a die Gitterkonstante ist.

Andererseits kann man, da die Kräfte $-f'\zeta'$ elastischen Charakter besitzen,

$$\frac{1}{2} f' \overline{\zeta'^2} = \frac{1}{2} kT,$$

d. h.

$$\overline{\zeta'^2} = \frac{kT}{f'} = \frac{kT}{f\eta}$$

setzen.

Drücken wir $\overline{\zeta'^2}$ durch η aus, so erhalten wir für η die folgende Gleichung:

$$\eta\,(1-\eta) = \frac{kT}{fa^2},$$

die mit der Gleichung (16a) des Kapitels II übereinstimmt. Die Temperatur

$$T_0 = \frac{a^2 f}{4k}$$

kann hierbei als die Temperatur für die Beseitigung der Ordnung im Aufbau des Körpers, d. h. als die Schmelztemperatur betrachtet werden.

Dieses Ergebnis wurde bereits vor vielen Jahren von LINDEMANN gefunden, der die Vermutung aussprach, daß das Schmelzen des Kristalls dann eintritt, wenn die Amplitude der Wärmeschwingungen einen bestimmten Bruchteil γ der Gitterkonstanten darstellt[1]). Diese Annahme wird durch die Formel

$$\overline{\zeta^2} = \frac{kT_0}{f} = (\gamma a)^2$$

ausgedrückt, die für $\gamma = 1/2$ mit dem Vorhergehenden übereinstimmt. Trotz ihrer mehr als zweifelhaften Begründung wird die LINDEMANNsche Formel bei entsprechender Wahl des Koeffizienten γ für eine große Anzahl von Körpern gut durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Der Koeffizient f ist mit dem Kompressionsmodul K des Körpers durch die Relation $K = f/a$ verknüpft. Somit kann die LINDEMANNsche Formel für $\gamma = 1/2$ in den Ausdruck

$$T_0 = \frac{K a^3}{4k} = \frac{KV}{4R}$$

umgeschrieben werden, wobei $V = a^3 N$ das Atomvolumen des Körpers und $R = kN$ die Gaskonstante (gleich $8{,}2 \cdot 10^7$) ist. Setzen wir $K \approx 10^{11}$ und $V = 10$, so erhalten wir für T_0 einen Wert in der Größenordnung einiger tausend Grad, d. h. einen gegenüber den Versuchsergebnissen um ein Mehrfaches zu großen Wert.

Wir bemerken, daß das „Erweichen“ des Gitters bei einer Volumenvergrößerung, das in einer Verkleinerung von K und folglich auch von f in Erscheinung tritt, wegen der Vergrößerung der Amplituden der Wärmeschwingungen für $T = \text{const}$ zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur führt. Diese Tatsache, die ebenfalls nur qualitativ richtig ist, wird durch die obige Formel richtig wiedergegeben.

Eine eingehendere Untersuchung des „Erweichens“ des Gitters bei einer Volumenvergrößerung zeigt, daß dies die unmittelbare Ursache der Wärmeausdehnung bildet und bei von Null verschiedener Temperatur zu eigenartigen Instabilitäten des Kristallgitters führt, die sich im Auftreten eines Druckminimums auf der Isothermen $p(V)$ bei einem bestimmten, von der Temperatur abhängigen Volumen ausdrücken. Diese wichtige Tatsache wurde von HERTZFELD und GÖPPERT-MAYER 1934 entdeckt[2]), wobei sie den ent-

[1]) F. A. LINDEMANN, Phys. Z. **11**, 609, 1910. In der Theorie von LINDEMANN wird γ aus der Bedingung bestimmt, daß benachbarte Atome, die als feste Kugeln angesehen werden, bei Verschiebung nach entgegengesetzten Seiten um $\overline{\zeta'}$ zusammenstoßen.

[2]) K. HERTZFELD and M. GÖPPERT-MAYER, Phys. Rev. (2) **40**, 995, 1934.

sprechenden Punkt mit dem Schmelzpunkt des Kristalls zu identifizieren suchten. Eine genauere Behandlung des Problems führte ich 1935 durch[1]). Im Jahre 1939 entwickelte BORN[2]) eine allgemeinere Theorie der Festigkeitsgrenze von Kristallen, die übrigens die gleiche Unzulänglichkeit wie die Theorie von HERTZFELD und GÖPPERT-MAYER aufweist (in der BORNschen Theorie wird die Schmelztemperatur als diejenige Temperatur definiert, bei der der Schubmodul des Kristalls Null wird).

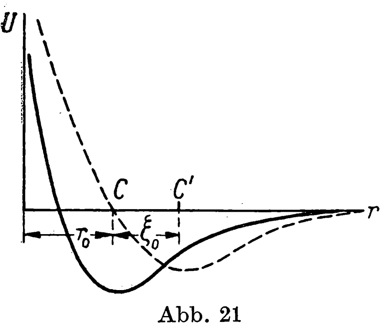


Abb. 21

Bevor wir die uns interessierende Frage allgemein untersuchen, betrachten wir, wie im vorhergehenden Paragraphen, ein lineares Kristallmodell, d. h. eine Kette von Atomen, und beginnen hierbei mit dem einfachsten Fall einer Gesamtheit von zwei Atomen. Die gegenseitige potentielle Energie U besitzt als Funktion des interatomaren Abstandes r die in der Abb. 21 dargestellte Form (ausgezogene Kurve). Das durch die Gleichung $dU/dr = 0$ bestimmte Minimum von U im Punkte r_0 entspricht der Gleichgewichtslage. Bei kleinen Auslenkungen aus der letzteren kann U näherungsweise in der Form

$$U = U_0 + \frac{1}{2} f\xi^2 - \frac{1}{3} g\xi^3 \dots \tag{17}$$

dargestellt werden, wobei

$$\xi = r - r_0; \; f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} > 0; \quad g = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0} > 0 \quad \text{ist.}$$

Bricht man diesen Ausdruck nach dem quadratischen Glied ab, so nimmt die Bindung zwischen den Atomen elastischen Charakter an, d. h. die Kraft F, die eines von beiden (z. B. das rechte) in die Gleichgewichtslage relativ zum anderen zurückzieht, ist eine lineare Funktion des Abstandes: $F = -dU/d\xi = -f\xi$. Unter dem Einfluß dieser Kraft können die Atome harmonische Schwingungen kleiner Amplitude mit der Frequenz $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{2f/m}$ ausführen, wobei $m/2$ die reduzierte Masse ist (gleich der halben Masse eines Atoms). Hierbei bleibt der mittlere Abstand zwischen den Atomen (die „Länge" der von ihnen gebildeten „Kette") konstant und gleich r_0, da der Mittelwert von ξ gleich Null ist. Der Mittelwert der Größe ξ^2 wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{2} f\overline{\xi^2} = \frac{1}{2} kT$$

bestimmt, d. h. ist $\overline{\xi^2} = kT/f$.

---

[1]) J. I. FRENKEL. Acta Physicochimica USSR, 3, 633, 1935.
[2]) M. BORN, J. Chem. Phys. 7, 591, 1939.

Beachtet man im Ausdruck (17) auch das kubische Glied, welches die Tatsache berücksichtigt, daß die Energie bei einer Vergrößerung des Abstandes (gegenüber $r = r_0$) langsamer wächst als bei seiner Verkleinerung, so erhält man für die Kraft den quadratischen Ausdruck

$$F = -f\xi + g\xi^2. \tag{18}$$

Setzen wir den Mittelwert von F gleich Null, so erhalten wir

$$\bar{\xi} = \frac{g}{f}\,\overline{\xi^2}.$$

Hieraus ist ersichtlich, daß freie, nichtlineare Schwingungen eines der Atome relativ zum anderen von einer Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen ihnen begleitet werden. Im Falle der Wärmeschwingungen stellt diese Vergrößerung nichts anderes als die Wärmeausdehnung dar.

Ersetzen wir die Größe $\overline{\xi^2}$ durch ihren Näherungsausdruck kT/f, der $g = 0$ entspricht, so erhalten wir

$$\bar{\xi} = \frac{g}{f^2}\,kT,$$

so daß der Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{d\bar{\xi}}{dT}$ gleich

$$\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{gk}{f^2} \tag{18a}$$

wird.

Wirkt auf die Atome eine konstante äußere Zugkraft $-F_0$ (die wir uns als auf das rechte Atom wirkend vorstellen wollen, während wir das linke als im Punkte 0 unbeweglich befestigt annehmen), so wächst der Abstand zwischen beiden beim Fehlen von Wärmeschwingungen um die Größe ξ_0, die durch die Gleichung

$$-f\xi_0 + g\xi_0^2 = -F_0$$

bestimmt wird.

Die Gleichgewichtslage verschiebt sich hierbei aus dem Punkte $C\,(r = r_0)$ in dem Punkt $C'\,(r = r_0 + \xi_0)$, der einem Minimum der Gesamtenergie $U_0 - F_0 r$ entspricht. Die Kraft, die auf das bewegliche Atom bei seiner Verschiebung um den Abstand ξ gegenüber der ursprünglichen Gleichgewichtslage, d. h. um den Abstand $\xi' = \xi - \xi_0$ gegenüber der neuen Gleichgewichtslage, einwirkt, ist gleich der Summe von F_0 und dem Ausdruck (18). Ersetzen wir die äußere Kraft durch ihren Ausdruck in ξ_0 und setzen wir $\xi = \xi_0 + \xi'$, so erhalten wir

$$F + F_0 = -f\xi' + 2g\xi_0\xi' + g\xi'^2. \tag{19}$$

Ist ξ' klein gegen ξ_0, so führt dieser Ausdruck in erster Näherung auf

$$F + F_0 = -f'\xi', \tag{19a}$$

wobei

$$f' = f - 2g\xi_0 \tag{20}$$

ist. Hieraus ist ersichtlich, daß das Atom um die verschobene Gleichgewichtslage harmonische Schwingungen mit kleinen Amplituden und der Frequenz

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f'}{m}}$$

ausführen kann, wobei die Frequenz um so kleiner wird, je größer ξ_0 ist, und für $\xi_0 = \frac{f}{2g}$ Null wird. Übrigens sind die vorstehenden Näherungen bei so großen Werten von ξ_0 nicht mehr anwendbar. Im allgemeinen Fall beliebig großer äußerer Kraft F_0 wird die Verschiebung der Gleichgewichtslage $r = r'_0 = r_0 + \xi_0$ durch die Gleichung $-\frac{dU}{dr} + F_0 = 0$, d. h. durch

$$F_0 = +\frac{dU}{dr} = -F$$

bestimmt, wobei F die innere Kraft ist, die von dem unbeweglichen Atom herrührt und in Abb. 21 durch die punktierte Linie dargestellt wird. Entwickeln wir U in eine Reihe nach Potenzen der Differenz $r - r'_0 = \xi - \xi_0 = \xi'$,

so erhalten wir $$U = U'_0 + \frac{1}{2} f' \xi'^2 - \frac{1}{3} g' \xi'^3,$$

wo wie früher gilt:

$$U'_0 = U_0 - F_0 r_0;\quad f' = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r'_0};\quad g' = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r'_0}.$$

Mit zunehmender Annäherung an den Wendepunkt der Kurve $U(r)$, der dem Maximum der Anziehungskraft F entspricht, wird der Koeffizient f' der quasielastischen Kraft allmählich kleiner, um im Wendepunkte zu verschwinden. Der Abstand des Wendepunktes von C kann leicht berechnet werden, wenn die genaue Form der Funktion $U(r)$ bekannt ist. Der oben angegebene Wert $\xi_0 = \frac{f}{2g}$ kann diesen Punkt nur größenordnungsmäßig charakterisieren.

Es ist auch darauf zu achten, daß mit Vergrößerung von F_0, d. h. von ξ_0, auch der Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha' = \frac{g' k}{r'_0 f'^2}$ größer wird, da der Koeffizient g' positiv bleibt und nur für $r \to \infty$ gegen Null geht.

Die innere Kraft F, die durch die Gleichung (18) definiert wird, betrachtet man in der Regel als die Summe der durch das erste Glied charakterisierten elastischen Kraft und der durch das zweite Glied ausgedrückten Kraft des „Wärmedruckes". Dieser Wärmedruck stellt eine Zugkraft dar, die in erster Näherung gleich

$$p = \frac{g}{f} kT \tag{21}$$

ist, d. h. ebenso wie bei Gasen der absoluten Temperaturen proportional ist. Von diesem Gesichtspunkt aus werden die mittleren Abmessungen des von uns

betrachteten zweiatomigen Modells eines materiellen Körpers bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der Kraft des Wärmedruckes, die bestrebt ist, den Körper zu dehnen, und der elastischen Kraft. Das Aufrechterhalten dieses Gleichgewichts bei einer Temperaturerhöhung verursacht die Wärmeausdehnung.

Wir gehen nun vom zweiatomigen Modell eines materiellen Körpers zu einem dreiatomigen über. Wir wollen hierbei die beiden äußeren Atome A_1 und A_2 als unbeweglich annehmen. Die Kraft, die auf das mittlere Atom A von seiten des einen der beiden anderen, beispielsweise von A_1, ausgeübt wird, entspricht der inneren Kraft, die von seiten des anderen ausgeübte der äußeren Kraft im vorhergehenden Problem. Übrigens erhält man diese Übereinstimmung nur dann, wenn der Abstand A_1A_2 wesentlich größer als $2r_0$ ist, so daß die Kurve der potentiellen Energie des Atoms A im Felde von A_1 und A_2 eine Form besitzt, wie sie in Abb. 22 dargestellt ist, d. h., daß sie

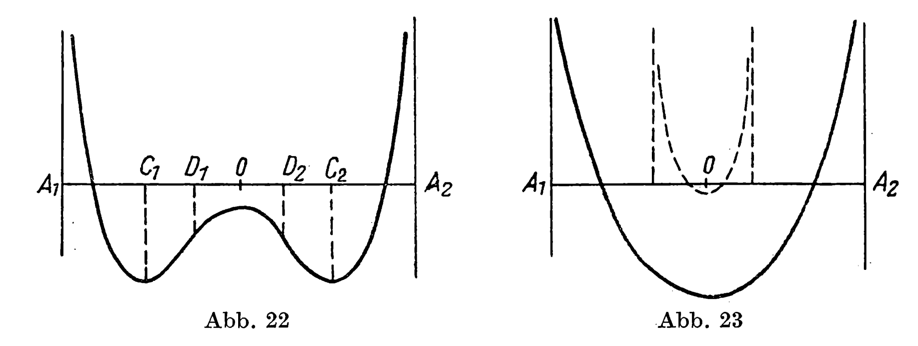


Abb. 22 Abb. 23

durch zwei Minima in den Punkten C_1 und C_2 $(C_1A_1 = C_2A_2 = r_0)$ und ein Maximum in der Mitte charakterisiert wird. Bei Annäherung der beiden äußeren Atome wird dieses Maximum allmählich kleiner und verschwindet schließlich ganz in dem Moment, in dem die Punkte D_1 und D_2, in denen die potentielle Energie von A bezüglich A_1 und A_2 im einzelnen etwas weniger als die Hälfte des Betrages im Minimum beträgt, zusammenfallen. Bei weiterer Annäherung von A_1 und A_2 wird die resultierende potentielle Energie durch die Kurve der Abb. 23 mit einem Minimum in der Mitte dargestellt. Beim Verschwinden des Maximums, d. h. für $A_1A_2 = A_1D_1 + D_2A_2 = 2A_1D_1$, ist die Tiefe dieses Minimums etwas größer als U_0, also als das Minimum der Energie von A bezüglich eines der benachbarten Atome. Beim Zusammenfallen der Punkte C_1 und C_2 $(A_1A_2 = 2r_0)$ vergrößert sie sich auf $2U_0$. Eine weitere Annäherung von A_1 und A_2 führt zu einer schnellen Verringerung der absoluten Tiefe des resultierenden Minimums, d. h. zu einer höheren Lage desselben relativ zur Abszissenachse $(U = 0)$, während die Schärfe des Minimums monoton wächst (Abb. 23, punktierte Linie).

Die resultierende potentielle Energie des Atoms A bezüglich seiner benachbarten: $W = U(r_1) + U(r_2)$, ist in allen drei Fällen eine gerade Funktion

seines Abstands vom Mittepunkt O. Wir betrachten den Fall, daß dieser Punkt dem Minimum von W, d. h. der Gleichgewichtslage des Atoms A entspricht, und bezeichnen den Abstand OA (indem wir diesen z. B. nach rechts hin positiv zählen) mit ξ. Setzen wir $r_1 = a + \xi$ und $r_2 = a - \xi$, wobei $a = OA_1 = OA_2$ ist, und entwickeln wir W nach Potenzen von ξ, so erhalten wir

$$W = W_0 + f' \xi^2,$$

wobei

$$2f' = \left(\frac{d^2 W}{d\xi^2}\right)_{\xi=0} = 2\left(\frac{d^2 U}{dr^2}\right)_{r=a}$$

ist.

Wir erhalten hierbei kein kubisches Glied, da W eine gerade Funktion ist. Das Glied der vierten Potenz wollen wir vernachlässigen, da wir nur kleine Verschiebungen ξ betrachten, für die die Formel $\overline{\xi^2} = \frac{kT}{f'}$ gültig bleibt.

Hieraus ist ersichtlich, daß für ein stabiles Gleichgewicht des Zentralatoms die Ableitung $\left(\frac{d^2 U}{dr^2}\right)_{r=a}$ größer als Null sein muß. Der größte Wert von a, der dieser Beziehung genügt, entspricht also dem Maximum der Kraft, die von A_1 oder A_2 auf A ausgeübt wird. Somit stellen die oben erwähnten Punkte D_1 und D_2 die Wendepunkte der individuellen Kurven der potentiellen Energie von A bezüglich des linken und des rechten Nachbarn dar.

Die auf jedes der äußeren Atome vom mittleren ausgeübte Kraft ist gleich $F_a = \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=a}$, wenn sich letzteres im Mittelpunkt O in Ruhe befindet. Sie verschwinden für $a = r_0$. Führt das Atom A Schwingungen kleiner Amplitude um den Punkt O aus, so oszillieren diese Kräfte ebenfalls. Hierbei ist die auf das rechte Atom ausgeübte Kraft, bis auf Größen der Ordnung ξ^2 genau, gleich

$$F_2 = F(a) - \xi\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=a} + \frac{\xi^2}{2}\left(\frac{d^2F}{dr^2}\right)_{r=a},$$

die auf das linke wirkende ist gleich

$$F_1 = F(a) + \xi\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=a} + \frac{\xi^2}{2}\left(\frac{d^2F}{dr^2}\right)_{r=a}.$$

Wenn wir berücksichtigen, daß $\frac{d^2F}{dr^2} = -\frac{d^3U}{dr^3} = 2g'$ ist, sehen wir, daß der Mittelwert beider Kräfte gleich

$$\overline{F} = F(a) + g'\,\overline{\xi^2}$$

ist.

Im Falle der Wärmeschwingungen ist $\overline{\xi^2} = \frac{kT}{2f'}$ und folglich

$$\overline{F} = F(a) + \frac{g'}{2f'}\,kT. \tag{22}$$

Das zweite Glied stellt nichts anderes als den bereits oben betrachteten Wärmedruck dar. Die 2 im Nenner rührt daher, daß der Koeffizient der quasielastischen Kraft im betrachteten Falle, d. h. bei Vorhandensein zweier Nachbarn, nicht gleich f', sondern gleich $2f'$ ist.

Damit unser dreiatomiges Modell des festen Körpers bei Erhöhung der Temperatur eine unveränderliche Länge $L = 2a$ beibehält, ist es notwendig, die auf die Enden desselben wirkenden äußeren Kräfte so zu vergrößern, daß sie den Wärmedruck ausgleichen.

Behalten die äußeren Kräfte ihren konstanten Wert bei, so muß sich nach Gleichung (22) der Abstand a derart verändern, daß die Summe (22) konstant bleibt. Vernachlässigen wir die hiermit verbundene Änderung des Koeffizienten $\frac{g'}{2f'}$ (was eine von zweiter Ordnung kleine Korrektur liefert), so erhalten wir

$$\frac{dF}{da}\frac{da}{dT} + \frac{g'}{2f'}k = 0.$$

Da aber

$$\frac{dF}{da} = -\frac{d^2U}{da^2} = -f'$$

ist, folgt schließlich

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dT} \equiv \alpha = \frac{g'k}{2af'^2}. \tag{22a}$$

Wir kommen somit zu dem früher (für das zweiatomige Modell) gefundenen Ausdruck für den Wärmeausdehnungskoeffizienten (mit der Korrektur, daß der Koeffizient f'^2 durch den doppelten Wert ersetzt ist).

Bei einem gegebenen Wert des mittleren Abstandes zwischen den Atomen ist die Frequenz der Schwingungen des Zentralatoms (unter der Voraussetzung, daß die beiden äußeren Atome festgehalten werden) gleich

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f'}{m}}.$$

Einer Vergrößerung von a um da entspricht eine Änderung von $f' = \frac{d^2U}{da^2}$ um $df' = \frac{d^3U}{da^3}da$, d. h.

$$df' = -2g'\,da,$$

in Übereinstimmung mit Formel (20), die sich auf den Spezialfall $a = r_0$ bezieht. Hieraus folgt

$$\frac{d}{da}\ln\nu' = \frac{1}{2f'}\frac{df'}{da} = -\frac{g'}{f'}.$$

Benutzen wir diese Relation, so können wir den aus (22) folgenden Ausdruck für den Wärmedruck und den Ausdruck (22a) für den Ausdehnungskoeffizienten wie folgt umschreiben:

$$p = -\frac{kT}{2}\frac{d}{da}\ln\nu' \tag{23}$$

und

$$\alpha = -\frac{k}{2f'a}\frac{d}{da}\ln\nu', \tag{23a}$$

wobei $2a = L$ die Länge unseres Modells bei der gegebenen Temperatur (und gegebener äußerer Kraft F) ist.

Diese Ergebnisse können leicht auf den Fall eines linearen Modells eines festen Körpers, das aus einer beliebigen Anzahl gleichartiger Atome besteht, ausgedehnt werden. Nehmen wir an, daß jedes Atom nur mit seinen beiden Nachbarn (oder, im Falle eines der äußeren Atome, nur mit einem Nachbarn) in Wechselwirkung steht, so ändert sich an den vorhergehenden Überlegungen praktisch nichts mit Ausnahme der Tatsache, daß bei Beteiligung aller Atome an den Wärmeschwingungen (mit Ausnahme der äußeren, falls diese festgehalten sind) nicht eine Schwingungsfrequenz, sondern ein ganzes Spektrum von Frequenzen, die den verschiedenen Normalschwingungen des betrachteten Systems von Atomen um deren Gleichgewichtslagen entsprechen, zu berücksichtigen ist. Solange der Abstand zwischen den letzteren kleiner als der Wert ist, der der maximalen Anziehungskraft entspricht, kann man diese Schwingungen als klein und harmonisch ansehen.

Führen wir entsprechende Normalkoordinaten $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N$ ein, so können wir die Energie W der Wärmebewegung des gesamten Atomsystems in Form einer Summe von Gliedern $W_n = \frac{1}{2}\omega_n^2 \xi_n^2 + \frac{1}{2}\dot{\xi}_n^2$, die den einzelnen Normalschwingungen $n = 1, 2, \ldots, N$ entsprechen, darstellen $(\omega_n = 2\pi\nu_n)$. Der entsprechende Teil der freien Energie ψ der Kette kann durch die Formel

$$\psi = -kT \ln Z$$

berechnet werden, wobei

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\frac{W}{kT}} d\xi_1 \, d\dot{\xi}_1 \cdots d\xi_N \, d\dot{\xi}_N = \prod_{n=1}^{N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\omega_n^2 \xi_n^2}{2kT}} d\xi_n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\dot{\xi}_n^2}{2kT}} d\dot{\xi}_n$$

$$= \prod_{n=1}^{N} \frac{2\pi kT}{\omega_n},$$

d. h.

$$\psi = -NkT \ln \frac{2\pi kT}{\overline{\omega}} \tag{24}$$

gilt.

Hier bezeichnet $\overline{\omega}$ das geometrische Mittel aller Frequenzen des Spektrums, d. h.

$$\ln \overline{\omega} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \ln \omega_n.$$

Differenzieren wir ψ bei konstanter Temperatur nach der Kettenlänge $L = aN$ [genauer $a(N+1)$], so erhalten wir den Wärmedruck, den die Kette auf die Befestigungspunkte an ihren Enden ausübt. Somit ist

$$p = -\frac{\partial \psi}{\partial L} = -NkT \frac{\partial}{\partial L} \ln \overline{\omega}. \tag{24a}$$

Da die Größe $\overline{\omega}$ der Schwingungsfrequenz eines der Atome bei Befestigung seiner Nachbarn in ihren Gleichgewichtslagen, d. h. der oben betrachteten

Größe ν' (oder $\sqrt{f'}$), proportional ist und da weiter $\frac{L}{N+1} = a$ ist, kann man diese Formel umschreiben:

$$p = -\frac{NkT}{N+1}\frac{\partial}{\partial a}\ln \nu'.$$

Für $N = 1$ geht diese Formel in (23) über; für $N \gg 1$ führt sie auf

$$p = -kT\frac{\partial}{\partial a}\ln \nu, \tag{24b}$$

wo der Strich bei ν weggelassen werden kann.

Der dargelegte Schluß ist allgemeiner als das Modell, auf das wir ihn anwandten. An diesem Schluß ändert sich nichts, wenn wir das eindimensionale Modell des kristallinen Festkörpers durch ein dreidimensionales Modell ersetzen, d. h. durch den realen Körper, der aus N um regelmäßig angeordnete Gleichgewichtslagen kleine Schwingungen ausführenden Atomen besteht.

Angesichts der Wichtigkeit dieser Frage betrachten wir sie in einer etwas allgemeineren Form, indem wir die Quanteneffekte berücksichtigen, die im übrigen nur im Bereich tiefer Temperaturen in Erscheinung treten.

Von den $3N$ Freiheitsgraden des Kristalls entfallen $3N - 6$ auf die Normalschwingungen mit den verschiedenen Frequenzen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_{3N-6}$, die in der Regel mit der Vorstellung von elastischen Longitudinal- und Transversalwellen verknüpft werden, die das Körpervolumen durchdringen und auf der Oberfläche des Körpers Schwingungsknoten oder -bäuche besitzen. Somit verhält sich der feste Körper wie eine Gesamtheit von Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen. Die Energie der Schwingung mit der Frequenz ν_n kann hierbei nur die Quantenwerte

$$\left(r_n + \frac{1}{2}\right) h\nu_n$$

annehmen, wobei $r_n = 0, 1, 2, \ldots$ ist. Unter diesen Bedingungen wird die freie Energie des entsprechenden Oszillators durch die Formel

$$\psi_n = -kT \ln \sum_{r_n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_n}{kT}\left(r_n + \frac{1}{2}\right)}$$

ausgedrückt.

Der Wärmeanteil ψ der freien Energie des gesamten Körpers ist gleich der Summe dieser Ausdrücke für alle Frequenzen. Nehmen wir $h\nu_n \ll kT$ an und vernachlässigen wir das konstante Glied, so erhalten wir

$$\psi = kT \sum_n \ln \frac{h\nu_n}{kT},$$

d. h.

$$\psi = -3NkT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}}, \tag{25}$$

wo $\ln \frac{h\bar{\nu}}{kT} = \frac{1}{3N-6} \sum_{n=1}^{3N-6} \ln \frac{h\nu_n}{kT}$ ist und wobei der Faktor $3N - 6$ durch $3N$ ersetzt wurde.

Der Gesamtwert der freien Energie F setzt sich aus ψ und einer Größe $E(V)$ zusammen, deren Wert F bei $T = 0$ und bei gleichem Volumen annimmt. $E(V)$ stellt offensichtlich nichts anderes als die wechselseitige potentielle Energie aller Atome dar, wenn diese auf den Gitterplätzen des Kristallgitters angeordnet sind.

Setzen wir

$$F(V, T) = E(V) + \psi(V, T), \tag{25a}$$

so erhalten wir für den Druck, den der Körper ausübt:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = f(V) + T\varphi(V), \tag{26}$$

wobei $f(V) = -\frac{\partial E(V)}{\partial V}$ der statische oder „elastische" Teil des Druckes und

$$T\varphi(V) = -3RT\frac{\partial}{\partial V}\ln\bar{\nu} \tag{26a}$$

sein Wärmeanteil ist. Differenzieren wir F nach T, so erhalten wir für die Entropie des Körpers:

$$S = -\frac{\partial \psi}{\partial T} = 3R\left[1 + \ln\frac{kT}{h\bar{\nu}}\right]. \tag{27}$$

Das konstante Glied kann vernachlässigt werden, da es keine wesentliche Bedeutung hat. Wir bemerken, daß dem Wärmeanteil der freien Energie die Wärmeenergie

$$W = \psi - T\frac{\partial \psi}{\partial T}$$

entspricht und daß die spezifische Wärme (bei konstantem Volumen)

$$c_v = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial W}{\partial T} = 3R,$$

d. h. 6 cal/mol, beträgt, in Übereinstimmung mit dem DULONG-PETITschen Gesetz. Die innere Energie des Körpers setzt sich also aus der potentiellen $E(V)$ und der Wärmeenergie W zusammen. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck kann durch die Formel

$$c_p = c_v + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_v - 3RT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\frac{\partial}{\partial V}\ln\bar{\nu} \tag{27a}$$

bestimmt werden. Sie wächst monoton mit zunehmender Temperatur und wachsendem Volumen des Körpers.

Könnte man sich bei der Berechnung der Energie E auf die Berücksichtigung der Wechselwirkung nur der unmittelbar benachbarten Atome beschränken, so würde man unter Vernachlässigung der Oberflächenenergie

$$E = \frac{1}{2}NzU(a) \tag{28}$$

erhalten, wobei z die Koordinatenzahl des Gitters ist.

Dem würde beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ebenso wie im Falle zweier Atome ein Wert a entsprechen, der gleich r_0 ist. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung nicht nur zwischen den unmittelbar benachbarten Atomen, sondern auch zwischen weiter voneinander entfernten, ist dieser Ausdruck durch den folgenden zu ersetzen:

$$E = \frac{1}{2} N \sum_k n_k U(a\beta_k),$$

wobei β_k das Verhältnis des Abstandes eines Atoms der k-ten Schicht vom Zentralatom zum entsprechenden Abstand eines Atoms der ersten Schicht und n_k die Anzahl der Atome in der k-ten Schicht (siehe die Tabelle auf Seite 136, $z = n_1$) bedeuten.

Berücksichtigen wir die Wechselwirkung jedes Atoms mit den Atomen der beiden benachbarten Schichten, so erhalten wir aus der Minimumbedingung für W, auf die die Gleichgewichtsbedingung des Kristallgitters für $T = 0$ und $p = 0$ führt:

$$n_1 U'(a) + n_2 \beta_2 U'(a\beta_2) = 0.$$

Hieraus folgt, daß die Vorzeichen der Ableitung dU/dr für $r = a$ und $r = a\beta_2$ verschieden sind, d. h., daß im betrachteten Falle $a < r_0$ und $a\beta_2 > r_0$ ist. Betrachten wir die Differenzen $r_0 - a = \delta$ und $a\beta_2 - r_0 = (r_0 - \delta)\beta_2 - r_0$ als klein gegenüber r_0, so können wir δ aus der Näherungsgleichung bestimmen, die wir aus der vorhergehenden Gleichung erhalten, wenn wir in dieser

$$U'(a) = -U''(r_0)\,\delta \quad \text{und} \quad U'(a\beta_2) = U''(r_0)\,(a\beta_2 - r_0),$$

d. h.

$$n_1 \delta = n_2 \beta_2 [r_0(\beta_2 - 1) - \beta_2 \delta]$$

setzen. Daher ist

$$\delta = r_0 \frac{n_2 \beta_2 (\beta_2 - 1)}{n_1 + \beta_2^2 n_2}.$$

Bei kubisch-flächenzentrierten Gittern beispielsweise ($n_1 = 12$, $n_2 = 6$, $\beta_2 = \sqrt{2}$) ergibt dies

$$\frac{\delta}{r_0} = \frac{1}{4} \sqrt{2}\,(\sqrt{2} - 1) \approx 0{,}15.$$

Bevor wir zur Frage der Kristallfestigkeit bei $T > 0$ oder bei Anwesenheit äußerer Zugkräfte übergehen, wollen wir noch eine Bemerkung über das lineare Modell einfügen. Beim Fehlen äußerer Kräfte kann ein derartiges Modell nicht gleichzeitig gegen Längs- und Querverschiebungen der Atome stabil sein. So ist z. B. im Fall einer linearen Kette aus drei Atomen eine Verschiebung des Atoms A aus dem Punkte 0 um eine Strecke $\eta \ll a$ in der zur Geraden $A_1 A_2$ senkrechten Richtung von einer Änderung der potentiellen Energie um

$$\Delta W = 2\,[U(r) - U(a)] = 2\,U'(a)\,(r - a) + U''(a)\,(r - a)^2 + \dots$$

begleitet. Da $r = \sqrt{a^2 + \eta^2}$ ist, gilt unter der Voraussetzung, daß η klein im Vergleich zu a ist, bis auf Größen zweiter Ordnung genau

$$r - a = \frac{\eta^2}{2a}, \quad (r-a)^2 = r^2 - 2ar + a^2 = a^2 + \eta^2 - 2a^2\left(1 + \frac{\eta^2}{2a^2}\right) + a^2 = 0$$

und folglich
$$\Delta W = \frac{U'(a)}{a}\,\eta^2.$$

Ist $a = r_0$, so verschwindet dieser Ausdruck. Dies bedeutet Instabilität des Zentralatoms gegenüber Querverschiebungen. Für Stabilität in der Querrichtung muß also die Bedingung $U'(a) > 0$ erfüllt sein, die mit einer Stabilität gegenüber Längsverschiebungen beim Fehlen äußerer Kräfte nicht vereinbar ist.

Im dreidimensionalen Kristall gibt es etwas Ähnliches nicht, da bei einer Querdeformation (einem Schub) jedes Atom nicht nur von seiten der Nachbaratome, die in der gleichen horizontalen Reihe (d. h. senkrecht zur Schubrichtung) liegen, sondern auch von seiten der Atome der folgenden, zu dieser parallelen Reihen Kräften unterworfen wird, die es zurückzuziehen versuchen.

Die Bestimmung der mittleren Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}$ im Kristallgitter stellt eine sehr komplizierte Aufgabe dar. Wir werden nicht versuchen, sie genau zu ermitteln, wie das einige andere Autoren tun, die dabei die Ungenauigkeit der Ausgangsvoraussetzungen nicht berücksichtigen, wie z. B. die des zentralen Charakters der Kräfte, und dennoch zuverlässige quantitative Ergebnisse für verschiedene Spezialfälle (wie z. B. das feste Argon oder den festen Stickstoff) zu erhalten versuchen. Wir berücksichtigen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten der Kristalle bei hohen Temperaturen oder bei großen Zugkräften kennzeichnen, und beschränken uns auf eine qualitative Abschätzung der Abhängigkeit der Größe $\bar{\nu}$ vom Volumen V, d. h. vom mittleren Abstand a benachbarter Atome. Dazu kann man $\bar{\nu}$ durch die Frequenz ν der Schwingungen ersetzen, die in den verschiedenen Richtungen von einem der Atome des Kristallgitters bei Festhalten aller übrigen Atome auf ihren Gitterplätzen ausgeführt werden. Für ein kubisches Gitter muß die Frequenz ν für alle Richtungen die gleiche sein, d. h., das Zentralatom wird sich wie ein isotroper Oszillator verhalten.

Um zu einer Vorstellung über den Charakter der Abhängigkeit der Größe ν von a zu kommen, kehren wir für kurze Zeit zu dem eindimensionalen dreiatomigen Modell zurück, für das, wie wir sahen, $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f}{m}}$ ist, wobei $f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a}$ ist.

Bei einer Vergrößerung des Abstandes a von Null auf den Wert r_1, der der Festigkeitsgrenze unseres Modells, d. h. dem Maximum der Kraft $K = -dU/dr$ entspricht, fällt ν monoton von Unendlich bis Null; für $r > r_1$ würde ν komplexe Werte annehmen. Dieser Abfall erfolgt anfangs sehr

schnell [im Intervall $(0, r_0)$], dann aber immer langsamer, wie es auf Abb. 24 für den Spezialfall der Potentialfunktion

$$U = D\left[e^{-2\gamma(a-r_0)} - 2e^{-\gamma(a-r_0)}\right] \tag{29}$$

durch die ausgezogene Kurve dargestellt wird; diese Funktion stellte MORSE auf, sie unterscheidet sich von der Kurve in Abb. 21 dadurch, daß sie prinzipiell nach der Seite negativer a-Werte fortgesetzt werden kann, die jedoch keinen physikalischen Sinn besitzen und denen unerreichbar hohe Werte von U entsprechen würden.

Die Größe D stellt den kleinsten Wert von U für $a = r_0$ dar (D ist der Dissoziationsarbeit eines zweiatomigen „Moleküls" gleich). Differenzieren wir U zweimal nach a und setzen wir $a - r_0 = \xi$, so erhalten wir

$$f = 2D\gamma^2\left[2e^{-2\gamma\xi} - e^{-\gamma\xi}\right]. \tag{30}$$

Somit gilt $f = 2D\gamma^2\left[2e^{2\gamma r_0} - e^{\gamma r_0}\right]$ (anstatt ∞) für $\xi = -r_0$; für $\xi = 0$ ist $f = 2D\gamma^2$; für den Wert $\xi = \frac{1}{\gamma}\ln 2$, dem $a = r_1$ entspricht, wird f gleich Null und im weiteren negativ.

Die Ableitung von $-\ln \nu = \ln\frac{1}{\nu}$ nach a ist

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{da} = -\frac{1}{2f}\frac{df}{da} = \frac{\gamma}{2}\frac{4e^{-2\gamma\xi} - e^{-\gamma\xi}}{2e^{-2\gamma\xi} - e^{-\gamma\xi}}.$$

Wächst ξ von $-\infty$ (praktisch von $-r_0$) bis $\frac{1}{\gamma}\ln 2$, so wächst dieser Ausdruck monoton von γ bis ∞, wie es die punktierte Kurve in Abb. 24 zeigt.

Hieraus ist ersichtlich, daß der Wärmedruck φ bei konstanter Temperatur [vgl. (26a)] und wachsendem Volumen monoton wachsen muß. Dehnt man den Körper bis zur Festigkeitsgrenze, so strebt der Wärmedruck gegen Unendlich.

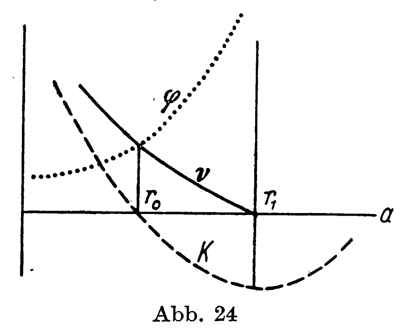


Abb. 24

Dieses Ergebnis bleibt für eine beliebige Abhängigkeit der Größe U von r (bzw. a) des in Abb. 21 dargestellten Typs in Kraft, da f im Wendepunkt $r = r_1$ der entsprechenden Kurve verschwindet.

Obige Relationen ändern sich nicht wesentlich, wenn man das dreiatomige Modell durch ein reales Kristallgitter ersetzt. So ergeben beispielsweise im Falle eines einfachen kubischen Gitters mit der Gitterkonstante a die Kräfte, die von den sechs (unbeweglichen) benachbarten Atomen auf das Zentralatom ausgeübt werden, die Resultierende

$$-\left[2U''(a) + \frac{4}{a}U'(a)\right]\xi = -f\xi,$$

wenn das Zentralatom um die Strecke ξ in Richtung einer Geraden, die zwei der benachbarten Atome verbindet, verschoben wurde. Das erste Glied in der Klammer kennzeichnet hierbei die Wirkung der beiden „Längs"-Nachbarn und das zweite Glied die der vier „Quer"-Nachbarn. Wegen der kubischen Symmetrie des Kristalls behält der Koeffizient f den gleichen Wert $2U'' + \frac{4}{a} \cdot U'$ für beliebige Richtungen der Verschiebung ξ bei. Da $U' > 0$ ist für $a > r_0$, verschwindet f für einen Wert a, der etwas größer als r_1 ist, d. h. etwas größer als der Wert ist, der der Festigkeitsgrenze des Kristalls entspricht (bei Berücksichtigung der Wechselwirkung jedes Atoms mit den nächsten Nachbarn; eine Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit weiter entfernten Nachbarn führt zu einer gewissen Verkleinerung von r_1). Da der Kristall jedoch nicht über die Festigkeitsgrenze hinaus gedehnt werden kann, ist anzunehmen, daß bei maximaler Dehnung des Kristalls der Wärmedruck einen endlichen (wenn auch sehr großen) Wert annimmt.

Der statische (elastische) Teil des Druckes $f(V)$ wird im betrachteten Falle durch eine Kurve dargestellt, die der Kurve analog ist, die die Abhängigkeit der Kraft K vom Abstand a ausdrückt (punktierte Kurve der Abb. 21). In Abb. 24 ist diese Kurve gestrichelt gezeichnet. Sie verläuft für $a = r_0$ durch die Null-Linie und besitzt an der Stelle $a = r_1$ ein negatives Minimum.

Addieren wir die beiden Komponenten des Druckes, die statische und die Wärmekomponente, so erhalten wir die in Abb. 25 dargestellte Form der Isotherme $p(V)$, wobei die untere Isotherme einer niedrigeren und die obere einer höheren Temperatur entspricht.

Der ansteigende Teil der Isothermen entspricht instabilen Zuständen. Thermodynamische Instabilität wird übrigens schon früher auftreten, nämlich bei der Annäherung von p an das Minimum. Wir bemerken, daß dem Minimum eine unendlich große Kompressibilität des Körpers entspricht, die sich in unendlich großen Dichteschwankungen bemerkbar machen wird und von einem Verschwinden der regelmäßigen Anordnung der Atome, d. h. einer Amorphisation der Struktur des Körpers, begleitet sein wird. Um die Lage der der Amorphisation oder dem Schmelzen des Körpers tatsächlich entsprechenden Isotherme zu finden, ist es notwendig, die theoretische Isotherme über die Grenze des Volumens V_1 hinaus fortzusetzen. Hierzu muß die Zustandsgleichung des hierbei entstehenden amorphen Körpers bestimmt werden. In der Abb. 25 ist mehr oder weniger hypothetisch eine Kurve eingezeichnet, die die Abhängigkeit $p(V)$ für diesen Körper bei der Temperatur T_1 darstellt. Der geradlinige Teil der wirklichen Isotherme, der dem Amorphisationsprozeß oder dem Schmelzen entspricht, ist als punktierte Linie angegeben. Die Zustände der amorphen (flüssigen) Phase sind im Intervall BC thermodynamisch ebenso instabil wie die Zustände der kristallinen Phase im Intervall AB.

Gehen wir von den Isothermen $p(V)$ zu den Isobaren $S(T)$ über, die die Abhängigkeit der Entropie von der Temperatur darstellen, so erhalten wir

ähnliche Ergebnisse. Wir bemerken vor allem, daß bei konstantem Druck und Zunahme des Volumens, z. B. von A nach B, die Temperatur zunächst steigt (die horizontale Gerade schneidet die Isothermen, die einer allmählichen Temperaturzunahme entsprechen), um dann wieder zu fallen, wobei sie für $V = V_1$ gegen Null geht. Wir sehen also, daß die Temperaturabhängigkeit der Entropie nach Gleichung (27) bei konstantem Druck im Grunde auf die Temperaturabhängigkeit der Größe $\ln \frac{1}{v}$ hinausläuft, die selbst eine monoton wachsende Funktion des Volumens ist (und für $V = V_1$ unendlich wird). Die Funktion $S(T)$ für $p = \text{const}$ wird also durch die ausgezogene Kurve in Abb. 26 dargestellt. Es ergibt sich also, daß die spezifische Wärme c_p [siehe (27a)] für wachsendes T gegen $+\infty$ strebt, solange dV/dT positiv bleibt, dann aber plötzlich auf den Wert $-\infty$ springt. Der asymptotisch ins Unendliche verlaufende Anstieg von S für $T \to 0$ kann natürlich nicht reell sein, da dies dem NERNSTschen Theorem widersprechen würde. Dieser Widersinn wie auch die Tatsache, daß p bei $V = V_1$ und einer endlichen Temperatur gegen Unendlich strebt, folgt aus der Annahme, daß der Körper bei beliebigen Temperatur- und Volumenänderungen seinen regelmäßigen Aufbau beibehält. In Wirklichkeit verliert bei Annäherung von V an den kritischen Wert V_1 ein immer größerer Teil der Atome die Verbindung mit den Gitterplätzen und geht zu Schwingungen um unregelmäßige Gleichgewichtslagen über, wie sie bei den Schwankungs-„Rissen" des Körpers auftreten. Das wurde bereits am Anfang dieses Paragraphen dargelegt. Dies bedeutet aber nichts anderes als den Übergang des Körpers aus dem kristallinen Zustand in den amorphen, d. h. das Schmelzen. Unter Berücksichtigung der fortschreitenden Verringerung des Ordnungsgrades

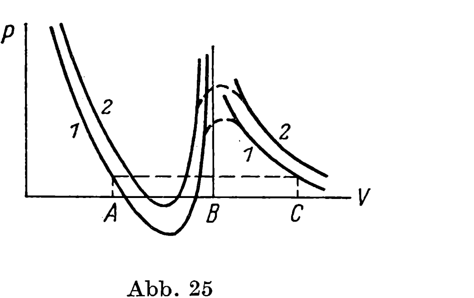


Abb. 25

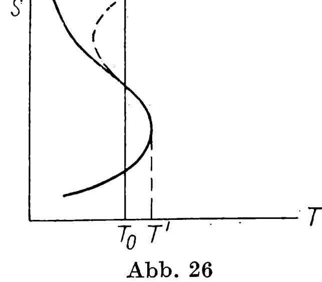


Abb. 26

bleibt der Anstieg von p auf den Isothermen $p(V)$ und von S auf den Isobaren $S(T)$ endlich, wobei die entsprechenden Kurven für den Kristall stetig in die Kurven für die neugebildete amorphe Phase übergehen, wie es durch die punktierten Linien in Abb. 25 und 26 gezeigt wird. Die Zwischenzustände (für die $\partial p/\partial V > 0$ oder $\partial s/\partial T < 0$ ist) sind natürlich auch in diesem Falle instabil, so daß der tatsächliche Übergang des Körpers aus dem kristallinen Zustand in den amorphen auf der horizontalen Isotherme in

Abb. 25 erfolgt, die oberhalb und unterhalb der theoretischen Kurve $p(V)$ gleiche Flächen abschneidet, oder auf der vertikalen Isobare der Abb. 26, die links und rechts der theoretischen Kurve $S(T)$ gleiche Flächen abschneidet.

Da der Wärmedruck, der das Maximum auf der Isothermen $p(V)$ hervorruft, der absoluten Temperatur proportional ist, verschwindet dieses Maximum für hinreichend tiefe Temperaturen, wenn die Funktion $\varphi(V)$, die man unter Berücksichtigung der fortschreitenden Amorphisation des Gitters (Kompensation des Erweichungseffektes) erhält, endlich bleibt. Diese Tatsache führt zur Annahme einer Art „kritischer Schmelztemperatur" T_c, unterhalb derer sich der Übergang aus dem kristallinen Zustand in den amorphen bei isothermer Ausdehnung stetig vollziehen müßte. Da jedoch die Realisierung eines solchen Übergangs die Anwendung negativer Drucke erfordert, ist der Nachweis dieser kritischen Temperatur mit großen (vielleicht sogar mit unüberwindlichen) experimentellen Schwierigkeiten verbunden.

Wir bemerken, daß die Identifizierung der Amorphisation eines kristallinen Körpers mit dem Schmelzen, d. h. mit dem Übergang in den flüssigen Zustand, im Prinzip unexakt ist, da der entsprechende amorphe Körper nicht „flüssig" zu sein braucht, sondern „fest" sein kann. In der Regel jedoch ist der Zähigkeitskoeffizient des neugebildeten Körpers bei der Amorphisationstemperatur so klein, daß dieser Körper wie eine Flüssigkeit behandelt werden kann.

§ 7. Die Temperaturabhängigkeit der Festigkeit (des Schubmoduls) eines Kristallgitters

Nach der üblichen Vorstellung von den flüssigen Körpern besitzen letztere keine Formelastizität, d. h. sie können dadurch gekennzeichnet werden, daß ihr Schubmodul gleich Null ist. Andererseits zeigt der Versuch, daß der Schubmodul eines kristallinen Festkörpers mit Erhöhung der Temperatur abnimmt. Hiervon ausgehend, sprachen BRILLOUIN, und später BORN[1]) die Vermutung aus, daß der Schmelzpunkt eines Kristalls als die Temperatur definiert werden kann, bei der sein Schubmodul Null wird. Daß eine solche Definition prinzipiell falsch ist, geht bereits daraus hervor, daß sich amorphe Körper im festen Zustand befinden können, d. h. einen endlichen Schubmodul besitzen können (der im Falle flüssiger Körper lediglich durch die große Liquidität verdeckt wird). Abgesehen hiervon besitzt die Definition von BRILLOUIN und BORN die gleiche prinzipielle Unzulänglichkeit wie die früher von HERTZFELD und GÖPPERT-MAYER vorgeschlagene, da sie nur die Eigenschaften der kristallinen Phase berücksichtigt und gar nicht auf die Eigenschaften der flüssigen Phase Bezug nimmt, die sich ja im Schmelzpunkt mit dieser im Gleichgewicht befindet.

Trotzdem sind die Untersuchungen von BORN über die Abhängigkeit des Schubmoduls eines Kristallgitters von der Temperatur (und vom Druck) von

---

[1]) L. BRILLOUIN, Phys. Rev. (2) **54**, 916, 1938; M. BORN, J. Chem. Phys. **7**, 591, 1939.

wesentlichem Interesse, da das Nullwerden dieses Moduls (und weiter sein Übergang zu negativen Werten) von einer Instabilität des idealen Kristallgitters bei hohen Temperaturen (oder großen Volumina) nicht nur bezüglich der Volumenänderungen, sondern auch hinsichtlich der Formänderungen zeugt.

Wir illustrieren die BORNsche Theorie mit Hilfe eines zweidimensionalen Modells, das aus in Form eines quadratischen Gitters mit der Gitterkonstanten a_0 angeordneten Atomen besteht. Eine solche Anordnung ist bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes und beim Fehlen äußerer Kräfte beständig. Mit einer Erhöhung der Temperatur dehnt sich das Gitter aus, wenn dies nicht durch einen äußeren zweidimensionalen Druck verhindert wird. Im allgemeinen Falle, d. h. bei von Null verschiedenem T und beim Wirken eines zweidimensionalen Druckes π, bilden die Gleichgewichtslagen der Atome ein Gitter mit einer von a_0 verschiedenen Gitterkonstanten a. Wird unter diesen Bedingungen das Gitter einer zweidimensionalen Schubspannung τ unterworfen, so erfährt es eine Schubverformung $\theta = \frac{1}{G}\tau$, wobei der Modul G eine Funktion von a, d. h. von T und π ist.

Dieser Schub verändert nicht die Dichte des Gitters, d. h. die auf ein Atom entfallende Fläche σ ($= a^2$), er verwandelt die quadratischen Zellen in rechteckige durch Dehnung derselben z. B. in Richtung der x-Achse und Kompression in Richtung der y-Achse. Bezeichnen wir den Abstand zweier benachbarter Teilchen in der ersten Richtung mit a' und in der zweiten Richtung mit b', so gilt $a'b' = a^2 = \sigma$. Diese zusätzliche Gitterdeformation kann als ein einfacher Schub in Richtung der Achsen x', y' beschrieben werden, die mit den ursprünglichen Achsen einen Winkel von 45° bilden, wobei die Größe θ den Winkel darstellt, um den die Diagonale einer jeden Zelle gedreht wird (Abb. 27). In erster Näherung gilt

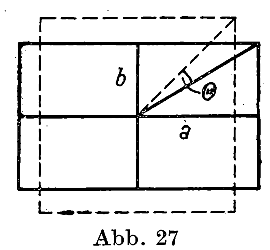


Abb. 27

$$a' - a = -(b' - a) = a\theta.$$

Die genaue Beziehung zwischen a', b' und θ folgt aus der Gleichung $b'/a' = \operatorname{tg}(45° - \theta) \approx \frac{1-\theta}{1+\theta}$, die zusammen mit $a'b' = a^2$

$$a' = a\left(\frac{1+\theta}{1-\theta}\right)^{1/2}, \quad b' = a\left(\frac{1-\theta}{1+\theta}\right)^{1/2}$$

liefert. Wir erhalten daher in zweiter Näherung

$$a' - a = a\left(\theta + \frac{\theta^2}{4}\right), \quad b' - a = a\left(-\theta + \frac{\theta^2}{4}\right). \tag{31}$$

Der Druck π und die Schubspannung τ, die gegebenen Werten von a' und b' oder, was das gleiche ist, gegebenen Werten von σ und θ entsprechen, können

mit Hilfe der Gleichungen

$$\pi = -\frac{\partial F}{\partial \sigma}, \quad \tau = -\frac{\partial F}{\partial \theta} \tag{32}$$

berechnet werden, wo $F(\sigma, \theta, T)$ die auf ein Atom bezogene freie Energie des Gitters ist. Differenzieren wir F nochmals nach σ und θ, so erhalten wir den Kompressionsmodul

$$K = \sigma \frac{\partial^2 F}{\partial \sigma^2} \tag{32a}$$

und den Schubmodul

$$G = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}. \tag{32b}$$

Die freie Energie besteht aus zwei Teilen: 1. dem statischen Anteil F°, der von der Gleichgewichtslage der Atome, d. h. von den Größen σ und θ, abhängt und gleich der potentiellen Energie der Atome in den verschobenen Gleichgewichtslagen ist, und 2. dem Wärmeanteil F', der den Schwingungen der Atome um diese verschobenen Gleichgewichtslagen entspricht. Letzterer wird durch die Formel

$$F' = 2kT \ln \frac{h\overline{\nu'}}{kT} \tag{33}$$

bestimmt, wo $\overline{\nu'}$ die mittlere Schwingungsfrequenz ist.

Da F offensichtlich eine gerade Funktion von θ sein muß, können wir unter Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung

$$\ln \overline{\nu'} = \ln \bar{\nu}(a) - \frac{1}{2} \gamma(a) \theta^2 \text{ [1]} \tag{33a}$$

setzen, wobei die Größe $\gamma(a) = -\frac{\partial^2 \ln \bar{\nu}(a)}{\partial \theta^2}$, ebenso wie auch $\bar{\nu}(a)$ selbst, eine Funktion von a ist. Setzen wir ferner

$$F^\circ(a, \theta) = E^\circ(a) + \frac{\sigma}{2} G^\circ(a) \theta^2,$$

wobei $G^\circ = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 E^\circ}{\partial \theta^2}$ den statischen Anteil des Schubmoduls für den gegebenen Wert der Gitterkonstanten darstellt, so erhalten wir

$$F = E(a, T) + \frac{\sigma}{2} G(a, T) \theta^2, \tag{34}$$

wobei

$$E(a, T) = E^\circ(a) + 2kT \ln \frac{h\bar{\nu}(a)}{kT} \tag{34a}$$

die freie Energie des Gitters ohne Verschiebung ist, während

$$G(a, T) = G^\circ(a) - \frac{2kT}{\sigma} \gamma(a) \tag{34b}$$

---

[1]) Im Original steht fälschlich $\overline{\nu'} = \bar{\nu}(a)[1 - \gamma(a)\theta^2]$ (Die Red. d. dtsch. Ausg.)

der Gesamtwert des Schubmoduls ist. Das Produkt des zweiten Summanden dieses Ausdrucks mit θ kann man als den Wärmeanteil der inneren Schubspannung deuten, die bestrebt ist, die nichtverzerrte Gitterstruktur wiederherzustellen.

Es ist leicht zu zeigen, daß $G^\circ(a)$ mit wachsendem a abnimmt, während $\gamma(a) = -\left(\frac{\partial^2 \ln \overline{\nu'}}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=0}$ positiv ist und bei der Annäherung von a an den Wert, der der Festigkeitsgrenze entspricht, gegen Unendlich geht, ebenso wie auch die Größe $-\frac{\partial^2 \ln \overline{\nu}(a)}{\partial a^2}$, die den Wärmeanteil des Kompressionsmoduls bestimmt.

Bei weiterer Vergrößerung von a bleiben G und K negativ. Die Werte von a, für die K und G gleich Null werden, brauchen nicht zusammenzufallen, liegen aber im allgemeinen sehr dicht beieinander. Keiner dieser Werte kann tatsächlich erreicht werden, da die Kristallstruktur bereits lange davor, und zwar in unstetiger Weise, zerstört wird, wie dies dem gewöhnlichen Schmelzprozeß bei nicht allzu tiefer Temperatur entspricht.

Nimmt man die Größe θ nicht als klein an, so kann der Schubmodul mit Hilfe der allgemeinen Formel

$$G(a, \theta, T) = G^\circ(a, \theta) + 2\frac{kT}{\sigma}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln \overline{\nu'}(a, \theta)$$

bestimmt werden, wobei das erste Glied bei Vergrößerung von a und θ langsam fällt und das zweite stark wächst. Für konstante Werte von a erhalten wir somit einen bestimmten Grenzwert $\theta = \theta_a$, der $G = 0$ entspricht, d. h. einen Maximalwert für die Schubspannung $\tau(\theta)$. Dieser Wert kann mit der Elastizitätsgrenze des Kristalls, d. h. mit dem Grenzwert der Schubspannung, bei dem das plastische Fließen des Kristalls beginnt, identifiziert werden.

Betrachten wir die Änderung der potentiellen Energie irgendeines Atoms bezüglich seiner vier Nachbarn A_1, A_2, B_1 und B_2 bei Verschiebung des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage im Punkte 0 um eine Strecke ξ in Richtung der x-Achse. Unter der Voraussetzung, daß die anderen Atome unbeweglich sind, kann diese Änderung in der Form $\frac{1}{2} f_1' \xi^2$ dargestellt werden, wobei $f_1' = U''(a') + \frac{1}{b'} U'(b')$ ist und $U'(r) = \frac{dU(r)}{dr}$ und $U''(r) = \frac{d^2U(r)}{dr^2}$ bedeutet.

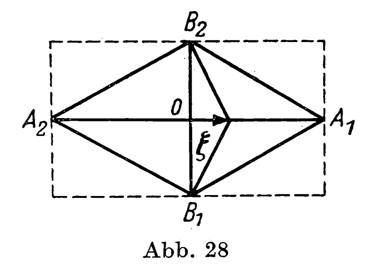


Abb. 28

Der Koeffizient f_1' bestimmt die Frequenz der Schwingung des Atoms in Richtung der x-Achse gemäß der Formel $\nu_1' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_1'}{m}}$.

Die Frequenz der Schwingung in Richtung der y-Achse wird durch die ähnliche Formel $\nu_2' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_2'}{m}}$ bestimmt, wobei

$$f_2' = U''(b') + \frac{1}{a'}U'(a')$$

ist.

Die mittlere Frequenz im Ausdruck (33) kann näherungsweise nach der Formel

$$\ln \overline{\nu'} = \frac{1}{2}(\ln \nu_1' + \ln \nu_2') = \ln \bar{\nu} + \frac{1}{2}\left(\ln \frac{\nu_1'}{\bar{\nu}} + \ln \frac{\nu_2'}{\bar{\nu}}\right)$$

bestimmt werden, d. h. aus

$$\ln \overline{\nu'} = \ln \bar{\nu} + \frac{1}{4}\left(\ln \frac{f_1'}{f} + \ln \frac{f_2'}{f}\right),$$

wobei f der gemeinsame Wert der Koeffizienten f_1' und f_2' für $\theta = 0$ ist, d. h.

$$f = U''(a) + \frac{1}{a}U'(a).$$

Entwickeln wir f_1' in eine Potenzreihe nach $a' - a$ und berücksichtigen wir, daß $\frac{1}{b'} = \frac{a'}{a^2}$ ist, so folgt

$$f_1' - f = \left[\frac{U'(a)}{a} - U''(a) + U'''(a)\,a\right]\theta$$
$$+ \left[\frac{U'(a)}{4a} - \frac{3}{4}U''(a) + \frac{3}{4}U'''(a)\,a + \frac{1}{2}U^{\mathrm{IV}}(a)\,a^2\right]\theta^2.$$

Den entsprechenden Ausdruck für $f_2' - f$ erhält man, wenn man θ durch $-\theta$ ersetzt. Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{f_1'}{f} = 1 + \alpha\theta + \beta\theta^2, \quad \frac{f_2'}{f} = 1 - \alpha\theta + \beta\theta^2,$$

so erhalten wir bis auf die Glieder zweiter Ordnung in θ genau

$$\ln \frac{f_1'}{f_1} + \ln \frac{f_2'}{f} = (2\beta - \alpha^2)\,\theta^2.$$

Die Hauptglieder in α und β sind die, die die zweite Ableitung der Energie $U''(a)$ enthalten, wobei diese Glieder im Ausdruck für β ein negatives Vorzeichen besitzen. Hieraus ist ersichtlich, daß die vorhergehenden Ausdrücke negatives Vorzeichen haben müssen, d. h., daß die Schwingungsfrequenz abnimmt, wenn das Gitter einen Schub erfährt. Im Spezialfall $a = a_0$, $T = 0$, $\pi = 0$ gilt unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen

den nächsten Nachbarn und unter Vernachlässigung des Gliedes in β, das eine Ableitung vierter Ordnung von U enthält,

$$\alpha = -\left(1 + \frac{2ag}{f}\right), \quad \beta = \frac{3}{4}\,\alpha,$$

wobei $g = -\frac{1}{2}\,U'''(a) > 0$ ist. Wir erhalten somit

$$-\gamma\,(a_0) = \frac{\partial^2 \ln \bar{\nu}'}{\partial\,\theta^2} = \beta - \frac{1}{2}\,\alpha^2 = -\frac{1}{2}\left(1 + \frac{2ag}{f}\right)\left(\frac{5}{2} + \frac{2ag}{f}\right).$$

Für $\frac{ag}{f} \ll 1$ führt dieser Ausdruck auf $-\frac{5}{4}$ und der Ausdruck (34b) auf $G(a_0) - \frac{5}{2}\,\frac{kT}{a_0^2}$.

Berücksichtigt man die Wärmeausdehnung des Gitters und trägt man der Tatsache Rechnung, daß f in dem Punkte gleich Null wird, der der Festigkeitsgrenze entspricht, so ist leicht zu erkennen, daß $\gamma\,(\alpha_0)$ bei Annäherung an diesen Punkt gegen Unendlich strebt. Dies entspricht einem Übergang von G zu negativ unendlichen Werten, ebenso wie dies für K gilt.

Wie bereits wiederholt gezeigt wurde, wird die regelmäßige Kristallstruktur zerstört, d. h., sie wird durch eine amorphe Struktur ersetzt, lange bevor dieser Zustand erreicht wird. Die Tatsache, daß man bei einer Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls eines Kristallgitters die durch einen derartigen Schub hervorgerufene Änderung der Schwingungsfrequenzen berücksichtigen muß, wurde zuerst von BRILLOUIN[1]) hervorgehoben. Er nahm an, daß man dadurch die Verringerung von G mit der Erhöhung der Temperatur erklären und den Schmelzpunkt als den $G = 0$ entsprechenden Punkt ansehen könne. Zur Berücksichtigung der Tatsache, daß die Flüssigkeiten eine durch ihre Zähigkeit verdeckte Festigkeit besitzen, unterschied BRILLOUIN jedoch den Gleichgewichts-Gesamtwert G und den Wert G°, den wir oben den statischen Anteil nannten und der positiv bleibt, wenn G Null wird. BRILLOUIN behandelte hierbei G als die den langsamen Deformationen, bei denen das statistische Gleichgewicht nicht gestört wird, entsprechende Größe und G° als eine Größe, die sehr schnellen Deformationen entspricht, für die eine Wiederherstellung des Gleichgewichts, gemäß der durch diese Deformationen bedingten Änderung der Schwingungsfrequenzen, nicht mehr eintritt. Es schien möglich, auf diesem Wege die Existenz einer latenten Festigkeit der Flüssigkeiten oberhalb des Punktes zu erklären, für den G verschwindet.

Diese Interpretation des physikalischen Sinnes der beiden Anteile von G (d. h. G° und $G' = G - G^\circ$) ist aber völlig unbegründet und tatsächlich falsch, wie dies unmittelbar aus einer Betrachtung des Falles amorpher Festkörper folgt. Die zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts

[1]) L. BRILLOUIN, loc. cit.

zwischen den verschiedenen Normalschwingungen eines festen oder flüssigen amorphen Körpers notwendige Zeit ist im allgemeinen sehr viel kleiner als die gewöhnliche (Diffusions-) Relaxationszeit dieses Körpers, so daß der Wert des Schubmoduls für schnelle Deformationen mit dem (Gleichgewichts-) Gesamtwert übereinstimmen muß und nicht nur mit dem statischen Anteil allein. Der Wert von G wird sich in diesem Falle natürlich von dem unterscheiden, der dem kristallinen Zustand entspricht, und wird eine andere Abhängigkeit von der Temperatur und vom Volumen besitzen.

§ 8. Thermodynamik der begrenzt-stabilen Zustände fester und flüssiger Körper

Die den üblichen thermodynamischen Methoden entsprechende Definition des Schmelzpunktes läuft auf eine Berechnung der thermodynamischen Potentiale der festen und der flüssigen Phase Φ_1 und Φ_2 als Funktionen von Temperatur und Druck und eine Gleichsetzung der beiden hinaus.

Diese Methode beruht auf der impliziten Voraussetzung, daß beide Phasen vollständig voneinander verschieden sind, d. h., daß Zwischenzustände, die diese stetig miteinander verbinden könnten, nicht existieren oder daß sie wenigstens unberücksichtigt bleiben können. Man überzeugt sich leicht davon, daß vom Standpunkt der allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik eine derartige Forderung in Wirklichkeit nicht zu erfüllen ist.

Die thermodynamischen Potentiale $\Phi_1 = F_1 + pV_1$ und $\Phi_2 = F_2 + pV_2$, wobei F_1 und F_2 die entsprechenden freien Energien sind, werden — zumindestens im Prinzip — mit Hilfe folgender Ausdrücke für die freie Energie eines aus N Teilchen (Atomen) bestehenden Systems bestimmt:

$$F_i = -kT \ln Z_i, \quad Z_i = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int e^{-\frac{W_i}{kT}} d\Gamma_i \quad (i = 1, 2),$$

wobei im Falle $i = 1$ die Integration über alle Konfigurationen (und Geschwindigkeiten) der Atome zu erstrecken ist, die dem festen (kristallinen) Zustand mit dem gegebenen Volumen V_1 entsprechen. Im Falle $i = 2$ ist die Integration über alle Konfigurationen (und Geschwindigkeiten) zu erstrecken, die dem flüssigen (amorphen) Zustand mit dem Volumen V_2 entsprechen. Dabei ist die Bedingung

$$\frac{\partial F_1}{\partial V_1} = \frac{\partial F_2}{\partial V_2} = -p$$

zu beachten.

Somit sind beide Zustände a priori voneinander völlig verschieden.

In Wirklichkeit ist jedoch eine solche Trennung exakt nicht durchführbar und braucht auch gar nicht durchgeführt zu werden. Um eine vollständige Beschreibung der Gleichgewichtszustände eines gegebenen Atomsystems zu

erhalten, müssen wir seine freie Energie allein aus der verallgemeinerten Gleichung

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\frac{W}{kT}}\, d\Gamma$$

bestimmen. In dieser erstreckt sich die Integration über alle denkbaren Konfigurationen und Geschwindigkeiten der Atome, nicht nur über solche, die man gewöhnlich als einem bestimmten Aggregatzustand, beispielsweise dem festen, flüssigen oder gasförmigen oder einer Kombination mehrerer solcher Zustände, zugehörig betrachtet, sondern auch über die unzählbare Menge der verschiedenartigen Zwischenzustände, die in der Regel bei Betrachtungen über die Ausführung der Integration in den Ausdrücken für die freie Energie, die sich auf die verschiedenen Aggregatzustände beziehen, ganz weggelassen werden. Die Zustände dürfen nämlich nicht a priori, sondern müssen a posteriori bestimmt werden, indem man von dem verallgemeinerten Ausdruck für das statistische Integral $\int e^{-\frac{W}{kT}}\, d\Gamma$ ausgeht, das über den gesamten Phasenraum des betrachteten Systems erstreckt wird und zu einem vollständig bestimmten Ausdruck für die freie Energie F als Funktion von T und V oder von $\Phi = F + pV$ als Funktion von T und p führt. Diese verallgemeinerte Funktion kann näherungsweise als eine Funktion der Form $\Phi_1(T, p)$ in einem bestimmten begrenzten Gebiet der (p, T)-Ebene, das in der üblichen Definition dem festen Zustand entspricht, und als eine Funktion der Form $\Phi_2(T, p)$ in einem benachbarten Gebiet der (p, T)-Ebene, das der üblichen Vorstellung des flüssigen Zustands entspricht, dargestellt werden. Hierbei wird die Grenzlinie zwischen den beiden Gebieten durch die Gleichung $\Phi_1 = \Phi_2$ bestimmt, die dem Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen entspricht.

Eine solche verallgemeinerte und zusammenfassende Behandlung von Molekularsystemen wurde bis jetzt nur in einem Falle, nämlich für den Übergang aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen, durchgeführt. Eine mathematische Behandlung dieser Frage wurde zuerst von MAYER[1]) gebracht. Später wurde diese dann von BORN[2]), UHLENBECK[3]) und anderen Autoren vervollkommnet, die übrigens die Beziehungen dieser Methode zu der üblichen Behandlung des Kondensationsprozesses nicht erläuterten. Die Theorie von MAYER beruht auf einer näherungsweisen Berechnung des statistischen Integrals $\int e^{-\frac{W}{kT}}\, d\Gamma$ für Atomsysteme unter Berücksichtigung der Bildung von Komplexen, die den Anfangsstadien der Kondensation entsprechen. Die so erhaltene Zustandgleichung beschreibt den Verlauf des

---

[1]) J. E. MAYER, J. Chem. Phys. **5**, 67, 1937; J. E. MAYER a. P. G. ACKERMANN, J. Chem. Phys. **5**, 74, 1937; J. E. MAYER a. S. F. HARRISON, J. Chem. Phys. **6**, 87, 1938; J. E. MAYER, J. Chem. Phys. **6**, 101, 1938.

[2]) M. BORN, Physica **4**, 1034, 1937; M. BORN a. K. FUCHS, Proc. Roy. Soc., A, **166**, 391, 1938.

[3]) B. KAHN a. G. E. UHLENBECK, Physica **5**, 399, 1938.

Kondensationsprozesses unter idealen Bedingungen, bei dauerndem thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei bestehen die Isothermen (p, V) aus einem hyperbolischen (Gas-) Zweig für $V \geqq V_2$ und einem horizontalen Zweig $p = \text{const}$ für $V < V_2$, der der allmählichen Kondensation des gesättigten Dampfes zur Flüssigkeit entspricht. Die betrachtete Methode erlaubt es nicht, die weitere Verdichtung des Systems theoretisch zu verfolgen, die dem Verhalten der flüssigen Phase ohne Dampf und weiter ihrer Kristallisation entspricht. Eine Verallgemeinerung der MAYERschen Theorie in dieser Richtung ist somit noch eine Sache der Zukunft.

Es ist unbedingt zu betonen, daß eine solche Theorie, wie interessant sie auch vom prinzipiellen Standpunkt aus sein mag, die große Mannigfaltigkeit der sogenannten „metastabilen“ Zustände aus der Betrachtung ausschließt, die bei den Versuchen tatsächlich zu beobachten sind und die zwar nicht stabil sind im strengen Sinne dieses Wortes, die aber trotzdem ziemlich lange, mitunter praktisch unendlich lange, existieren können. Als einfachste Beispiele solcher metastabiler oder, wie wir sie im weiteren nennen wollen, „begrenzt-stabiler“ Zustände, können ein übersättigter (d. h. unterkühlter oder überkomprimierter) Dampf, eine übersättigte Lösung, eine unterkühlte Flüssigkeit (worunter auch die amorphen Festkörper zu fassen sind), eine überhitzte Flüssigkeit oder ein überhitzter Kristall (dieser Zustand kann durch innere Erwärmung des Kristalls bei Abkühlung seiner Oberfläche erreicht werden), eine Mischung zweier reagierender Gase (beispielsweise H_2 und O_2 bei niedrigen Temperaturen, wo sie infolge der großen Aktivierungsenergie praktisch nicht fähig sind, miteinander zu reagieren) usw. dienen.

Derartige begrenzt-stabile Zustände kann man theoretisch durch bewußte Rückkehr zu der näherungsweisen statistischen Behandlung beschreiben, die die Grundlage der üblichen thermodynamischen Theorie der verschiedenen Aggregatzustände bildet und die in der Berechnung des statistischen Integrals für einen begrenzten Bereich des Phasen- (oder Konfigurations-) Raumes besteht, der mehr oder weniger näherungsweise einem bestimmten physikalisch-chemischen Zustand (i) des betrachteten Systems entspricht. Hierbei bestimmen die Näherungsfunktionen

$$Z_i(V_i, T) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\frac{W_i}{kT}}\, d\Gamma_i,$$

die sich auf einen a priori festgelegten Aggregatzustand oder eine chemische Zusammensetzung des betrachteten Systems beziehen, mit Hilfe der Gleichung $F_i = -kT \ln Z_i$ die Minimalwerte der freien Energie bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Wert des spezifischen Volumens. Diese Minimumeigenschaft der freien Energie erhält einen bestimmten physikalischen und mathematischen Sinn erst, wenn man sie mit anderen Werten $F_i' = -kT \ln Z_i'$ vergleicht, die einer anderen Definition des Integrationsgebietes Γ_i für die Berechnung von Z_i' entsprechen. Unterscheiden sich die Gebiete Γ_i und Γ_i' nicht sehr stark voneinander, so sind die durch das Gebiet Γ_i' bestimmten Zustände als Schwankungen bezüglich des mittleren

oder wahrscheinlichsten derartigen, durch das Gebiet Γ_i bestimmten Zustands zu behandeln.

Diese Schwankungen betrachtet man in der Regel als eine gewisse Ergänzung zu der Beschreibung des Gleichgewichtszustands eines Systems mit Hilfe der Ausdehnung von Γ_i. Erweitern wir das Gebiet Γ_i' oder entfernen wir es vom Gebiet Γ_i, so erhalten wir Zustände, die mehr oder weniger von den Zuständen entfernt sind, die dem i-ten (absoluten oder relativen) Minimum der freien Energie entsprechen und entweder bestrebt sind, in dieses durch irgendwelche Relaxationsprozesse überzugehen oder neue begrenzt-stabile Zustände darzustellen, die einem von dem ursprünglichen verschiedenen, relativen Minimum der freien Energie entsprechen. Diese begrenzt-stabilen Zustände können praktisch außerordentlich stabil sein, wie z. B. im Falle das Glases bei Zimmertemperatur (in diesem Falle müssen die kleinen Schwankungen und Änderungen durch Relaxation berücksichtigt werden, die in der Nähe der begrenzt-stabilen Zustände eintreten können), oder sie können von kurzer Dauer sein, charakterisiert durch eine kleine Relaxationszeit, wie beispielsweise bei einer Flüssigkeit, die einem negativen Druck oder einer Schubspannung unterworfen wird. Diese Zustände können eine Extrapolation einer Struktur gegebenen Typs, die in einem gewissen Temperatur- und Druckbereich absolut-stabil ist, in einen anderen Bereich darstellen, in dem sie „stabil, aber nicht im Gleichgewicht" sind oder eine Art Interpolation zwischen zwei verschiedenen Strukturtypen, z. B. zwischen dem kristallinen und dem amorphen, bilden (siehe § 6). Führen wir solche „Extrapolations"- und „Interpolations"-Zustände ein, so verlassen wir praktisch die Grenzen der gewöhnlichen Thermodynamik, die nur mit absolut-stabilen Zuständen operiert, und gelangen in das Gebiet der statistischen Kinetik oder richtiger in ein Grenzgebiet, das mit der Vorstellung einer begrenzten Lebensdauer oder einer Relaxationszeit arbeitet. Als ein gut bekanntes Beispiel dieser Verallgemeinerung der Thermodynamik kann die EINSTEINsche thermodynamische Theorie der Schwankungen und insbesondere die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit von POLANYI-WIGNER-EYRING dienen. Die letztere operiert mit einem System, das sich im Zustand eines „partiellen" Gleichgewichts befindet, nämlich im Gleichgewicht bezüglich der Verteilung der Moleküle der verschiedenen Sorten auf die Koordinaten und die Geschwindigkeiten (dieses Gleichgewicht kommt in der angenäherten Erfüllung des MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetzes zum Ausdruck) bei fehlendem chemischen Gleichgewicht hinsichtlich der Konzentration der Moleküle der verschiedenen Sorten im Sinne des Massenwirkungsgesetzes.

Wir wollen uns nicht mit einer weiteren Entwicklung dieser Verallgemeinerung der thermodynamischen Theorie und ihrer Anwendung auf andere Gebiete der Physik und Chemie beschäftigen. Unsere Hauptaufgabe besteht in der theoretischen Begründung jener erweiterten Behandlung der festen und flüssigen Zustände, die auch „extrapolierte" und „interpolierte" Teilchenkonfigurationen, wie sie in den vorhergehenden Paragraphen skizziert wurden, in die Betrachtung einbezieht.

Wir sahen insbesondere, daß eine durch vollständig regelmäßige Anordnung der Gleichgewichtslagen der Atome gekennzeichnete Extrapolation des kristallinen Zustands nicht nur auf begrenzt-stabile (oder „langdauernd-stabile") Zustände, sondern auch auf absolut instabile Zustände führt, die verschwindenden oder sogar negativen Werten des Kompressions- und des Schubmoduls (sowie auch der spezifischen Wärme bei konstantem Druck) entsprechen.

Vom Standpunkt der klassischen Theorie bedeutet dies, daß die kristalline Struktur, nachdem sie ohne jede Störung bis zu einem bestimmten Schmelzpunkt (T, V) oder (T, p) erhalten geblieben ist, plötzlich zusammenbrechen und unstetig in die amorphe Struktur, die den flüssigen Zustand charakterisiert, übergehen müßte. Hierbei kann der Schmelzpunkt dadurch gefunden werden, daß man das thermodynamische Potential des „idealen", d. h. des vollständig geordneten Kristalls dem Potential der idealen (d. h. der absolut ungeordneten) Flüssigkeit gleichsetzt. Das Schema der Isothermen $(p, V)_T$ und das der Isobaren $(S, T)_p$ das im § 6 zur Beschreibung des Schmelzprozesses als eines virtuell-stetigen Überganges aus dem kristallinen in den amorphen Zustand eingeführt wurde, benutzt „interpolierte" instabile Zustände sowie begrenzt-stabile Zustände, die man vom kristallinen Zustand aus durch Extrapolation in Richtung erhöhter Temperatur- und Volumenwerte und vom flüssigen Zustand aus durch Extrapolation in Richtung verringerter Temperatur- und Volumenwerte erhält. Diese extrapolierten Zustände können bei Einführung eines veränderlichen Ordnungsgrades miteinander durch eine glatte Kurve verbunden werden.

Das obige Schema ist natürlich sehr unvollständig. Bei dem Versuch, es zu ergänzen, muß man berücksichtigen, daß die absolut-instabilen Zustände (die $\partial p/\partial V > 0$ oder $\partial S/\partial T < 0$ entsprechen), die es als Zwischenzustände einführt, nur als Hilfskonstruktionen und nicht als unmittelbar zu beobachtende Realitäten zu betrachten sind, da sie nur von unendlich kurzer Dauer sind. Die entsprechenden Abschnitte der Isothermen und der Isobaren könnten auf die verschiedensten Arten, gemäß dem verschiedenen Charakter der Änderung des Ordnungsgrades, gezeichnet werden, jedoch unter der Bedingung, daß alle diese Kurven durch die entsprechenden horizontalen Linien $p = \text{const}$ oder vertikalen Linien $T = \text{const}$ in zwei gleiche Teile geschnitten werden.

§ 9. Flüssigkeiten in einem festkörperartigen Zustand

Da man in der klassischen Statistik die Geschwindigkeiten der Moleküle in die Ausdrücke für die freie Energie additiv einführt und diese daher zur Bestimmung des Aggregatzustandes oder des chemischen Aufbaus nicht wesentlich sind, können wir uns allein auf die Betrachtung des Konfigurationsanteils der freien Energie beschränken. Die Beschränkung des Integrationsbereichs auf einer regelmäßigen Kristallstruktur entsprechende Anordnungen stellt hierbei keine Erschwerung dar, wenn der Gittertyp als bekannt angenommen wird.

Einer schwierigeren Situation begegnen wir bei dem Versuch, den Integrationsbereich im Konfigurationsraum zu bestimmen, der der homogenen amorphen Struktur eines aus den gleichen Atomen gebildeten Körpers entspricht. Indessen ist es jedoch nur auf diesem Wege möglich, eine Gleichung zu erhalten, die nicht nur auf gewöhnliche Flüssigkeiten, sondern auch auf unterkühlte Flüssigkeiten, insbesondere auf Glas, anwendbar wäre.

Die Struktur eines flüssigen amorphen Körpers kann durch die Funktion der relativen Dichte $\varrho(r)$ gekennzeichnet werden, die wir im § 4 eingeführt haben. Das Produkt dieser Funktion mit $4\pi r^2 dr$ stellt die wahrscheinliche Anzahl der Atome dar, deren Mittelpunkte vom Mittelpunkt des betrachteten Atoms um eine Strecke, die zwischen r und $r + dr$ liegt, entfernt sind. Mit Hilfe der Funktion ϱ ist die potentielle Energie des Körpers leicht zu berechnen. Diese ist im Falle eines aus N Atomen bestehenden Körpers, wenn man die Oberflächeneffekte vernachlässigt und die Atome als unbeweglich annimmt, gleich

$$W_0 = \frac{1}{2} N \int_0^\infty U(r)\, \varrho\,(r)\, 4\pi r^2\, dr. \tag{35}$$

Da die Funktion $\varrho(r)$ nur die mittlere Anordnung der Atome angibt, ist es zur genaueren Bestimmung der potentiellen Energie notwendig, die Dichtefluktuationen zu berücksichtigen, die durch die Wärmebewegung entstehen. Da letztere als eine Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslagen dargestellt werden kann, ist die hiervon herrührende zusätzliche potentielle Energie bei nicht zu tiefen Temperaturen gleich dem klassischen Ausdruck $\frac{3}{2} NkT$. Die Gesamtenergie des Körpers, einschließlich der kinetischen Energie W der Wärmebewegung, ist folglich gleich der Summe von W_0 und $3NkT$.

Wir sehen somit, daß es zur Berechnung der Energie eines flüssigen Körpers nicht notwendig ist, die Verteilung der Atome im 6 N-dimensionalen Phasenraum oder im 3 N-dimensionalen Konfigurationsraum zu betrachten. Es genügt hierfür vielmehr, die dreidimensionale Dichtefunktion $\varrho(r)$ zu kennen.

Letztere kann näherungsweise nach einer Methode von KIRKWOOD bestimmt werden, die im § 5 beschrieben wurde und auf einer nicht ganz einwandfreien Anwendung des BOLTZMANNschen Prinzips beruht. Eine befriedigendere und allgemeinere Methode besteht in der Bestimmung der Entropie S des Körpers als eines gewissen Funktionals von ϱ und der Herleitung der Form dieses Funktionals aus der Minimumsbedingung der freien Energie $F = W - TS$.

Dieses Programm ist jedoch leichter zu formulieren als durchzuführen, da die Ableitung der funktionalen Abhängigkeit $S(\varrho)$ überaus schwierig ist.

Die Entropie einer Flüssigkeit kann man grob abschätzen, indem man von der Konzeption des „freien Volumens“ ausgeht, in welchem die Mittelpunkte der Atome völlig ungeordnet, d. h. wie die Teilchen eines idealen Gases verteilt sein können. Ist das Volumen des letzteren gleich V, so gilt gemäß

der allgemeinen Definition der Entropie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad F = -kT \ln Z, \quad Z = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int e^{-\frac{W}{kT}} d\Gamma =$$

$$= \frac{1}{N!\, h^{3N}} V^N (2\pi m k T)^{3/2 N}$$

oder, unter Berücksichtigung der STIRLINGschen Formel $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$,

$$S = kN \ln \frac{V e (2\pi m k T)^{3/2}}{N h^3}.$$

Ersetzen wir hier $\frac{V}{N}$ durch das auf ein Teilchen bezogene freie Volumen ω, so erhalten wir für die Entropie der Flüssigkeit

$$S_l = kN \ln \frac{\omega e (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}. \tag{36}$$

Das freie Volumen der Flüssigkeit $V_f = N\omega$ kann näherungsweise als Differenz zwischen dem tatsächlichen Volumen V, das die Flüssigkeit einnimmt, und dem Volumen des entsprechenden festen Körpers bei $T = 0$ und $p = 0$ bestimmt werden. Vergleichen wir (36) mit dem Ausdruck

$$S_c = 3kN \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}} = kN \ln \left(\frac{kT}{h\bar{\nu}}\right)^3$$

für die Entropie des festen Körpers, so erhalten wir folgenden Näherungsausdruck für die Entropie des Schmelzens:

$$\Delta S = S_l - S_c = kN \ln \omega e \bar{\nu}_c^3 \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{3/2}$$

oder, wenn wir $\bar{\nu}_c$ durch $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_c}{m}}$ ersetzen,

$$\Delta S = R \ln \omega e \left(\frac{f_c}{2\pi k T}\right)^{3/2} \quad (R = kN). \tag{36a}$$

Der Quotient kT/f_c ist gleich dem Mittelwert des Amplitudenquadrates der Wärmeschwingungen des Atoms im Kristall. Hieraus folgt, daß wir die Größe $\frac{1}{e}\left(\frac{2\pi k T}{f_c}\right)^{3/2}$ ungefähr als das Volumen ansehen können, das vom Mittelpunkt des Atoms bei seinen Wärmeschwingungen um die Gleichgewichtslage im Mittel eingenommen wird.

Betrachten wir eine Flüssigkeit als einen festen Körper mit unregelmäßig verteilten Gleichgewichtslagen, so kann ihre Entropie nach der gleichen allgemeinen Formel

$$S_l = R \ln \left(\frac{kT}{h\bar{\nu}_l}\right)^3 \tag{37}$$

bestimmt werden wie im Falle eines Kristalls. Es ist jedoch ein etwas verschiedener (kleinerer) Wert für die mittlere Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}_l$ einzusetzen. Ersetzen wir letztere durch $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_l}{m}}$, so erhalten wir

$$\Delta S_1 = R \ln \left(\frac{f_c}{f_l}\right)^{3/2} = 3R \ln \frac{\bar{\nu}_c}{\bar{\nu}_l}. \tag{37a}$$

Dieser Ausdruck geht in (36a) über, wenn wir das freie Volumen der Flüssigkeit mit $\frac{1}{e}\left(\frac{2\pi kT}{f_l}\right)^{3/2}$ gleichsetzen.

Eine solche Gleichsetzung ist jedoch tatsächlich unzulässig. Der Ausdruck (37a) stellt nämlich nur den Teil des Entropiezuwachses dar, der von der Änderung der Frequenz der Wärmeschwingungen der Atome um die Gleichgewichtslagen herrührt.

Zu diesem Teil ist noch ein Glied ΔS_2 hinzuzufügen, das der Vergrößerung des mittleren Abstands zwischen den Gleichgewichtslagen beim Schmelzen (d. h. der tatsächlichen Zunahme des freien Volumens) und, was besonders wesentlich ist, dem Verschwinden der Fernordnung in der Verteilung der Gleichgewichtslagen entspricht. Vom Standpunkt der Theorie (oder richtiger des Schemas) von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE für das Schmelzen wird der letztere Effekt durch die Formel

$$\Delta S_2 = k \cdot \ln \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \approx kN \ln 2 \text{ [1]}$$

bestimmt.

Setzen wir diesen Ausdruck dem Verhältnis der latenten Schmelzwärme zur Schmelztemperatur gleich, so erhalten wir ein Ergebnis, das dem durch die TROUTONsche Regel ausgedrückten Sachverhalt nahekommt.

EYRING[2] versuchte, die Entropie des Schmelzens als einen Entropiezuwachs zu bestimmen, der dadurch verursacht wird, daß im festen Zustand jedes Atom an eine bestimmte Zelle des Kristallgitters gebunden ist, d. h., daß es sich nur innerhalb des Volumens $v = V/N$ dieser Zelle bewegen kann, während im Falle einer Flüssigkeit jedes Atom durch alle N Zellen wandern kann. Indem er den Atomen volle Bewegungsfreiheit innerhalb des ihnen zustehenden Volumens zuschreibt, erhält EYRING für den Konfigurationsanteil der Entropie eines festen Körpers den Ausdruck $kN \ln \frac{V}{N}$ und für eine Flüssigkeit $k \ln \frac{V_l}{N!} \approx kN \ln \frac{V}{N} e$, was einer Vergrößerung der Entropie beim Schmelzen um $\Delta S_2 = R$ entspricht. Die Überlegungen von

---

[1] Im Original steht fälschlich $\Delta S_2 = R \ln \frac{N}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2}$ (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2] H. EYRING, J. Chem. Phys. 4, 283, 1936.

EYRING beruhen auf der völlig unrichtigen Annahme, daß sich die Atome im festen Körper so verhalten, als wären sie durch undurchdringliche Mauern voneinander getrennt. Diese Annahme ignoriert die Tatsache, daß ein gegenseitiger Austausch der Atome durch Selbstdiffusion nicht nur in flüssigen, sondern auch im gleichen Maße in festen Körpern vor sich geht, wenn auch bedeutend langsamer (vom Standpunkt der Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts ist letzteres nicht von wesentlicher Bedeutung). Wäre die EYRINGsche Theorie richtig, so müßte der Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen amorphen durch Unterkühlung von der gleichen Entropieverringerung begleitet sein wie die Kristallisation, was offensichtlich nicht richtig ist[1]).

Der Entropiezuwachs beim Schmelzen, oder richtiger: bei der Amorphisation, ist keine konstante Größe, sondern ändert sich mit der Temperatur und dem äußeren Druck, dem die Flüssigkeit unterworfen wird.

Die Versuche von BRIDGMAN zeigen, daß der Kompressionsmodul der Flüssigkeiten bei Vergrößerung des Druckes auf einige tausend Atmosphären stark anwächst (mitunter auf das 10- bis 15fache und mehr). Dann besitzt er einen praktisch konstanten Wert der gleichen Größenordnung wie im festen Körper. Dies bedeutet, daß bei solchen Drucken die „Lockerheit" der Flüssigkeiten verschwindet, die einen charakteristischen Unterschied der Flüssigkeiten gegen die Kristalle darstellt und unmittelbar mit der unregelmäßigen und folglich nicht-dichten Anordnung der Teilchen zusammenhängt.

Die Kompressibilität der Flüssigkeiten $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ kann offensichtlich als Summe zweier Anteile dargestellt werden: der „geometrischen" Kompressibilität, die von einer proportionalen Verkürzung aller Abstände zwischen den Teilchen beim Zusammenpressen des Körpers herrührt, und der „strukturellen" Kompressibilität $\varkappa'$, die mit Veränderungen in der relativen Anordnung der Teilchen in Richtung auf eine dichtere Packung hin zusammenhängt, d. h. also mit einem regelmäßigeren Aufbau der Flüssigkeiten bei einer Kompression. Führen wir für die freie Energie das thermodynamische Potential des Körpers $\Phi = F + pV$ ein und betrachten dieses und damit auch den Anteil $\Delta\Phi = -T\Delta S_2$ desselben, der mit der Strukturentropie zusammenhängt, als eine Funktion von Temperatur und Druck (nicht aber vom Volumen), so können wir den strukturellen Anteil des Kompressionsmoduls einer Flüssigkeit in der Form

$$\varkappa' = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial^2 \Delta S_2}{\partial p^2}\right)_T$$

darstellen. Bei gewöhnlichen Drucken ist dieser offensichtlich um ein Mehrfaches größer als der geometrische oder rein elastische Anteil, der von der potentiellen Energie $E(V)$ herrührt, die unter der Voraussetzung einer unveränderlichen Struktur berechnet wurde. Die Zerlegung der Kompressibilität

[1]) Andernfalls wäre der Wärmeinhalt des festen Körpers im kristallinen und im amorphen Zustand (bei gleicher Temperatur) annähernd gleich.

von Flüssigkeiten in die betrachteten beiden Anteile kann experimentell mit Hilfe hochfrequenter Schallschwingungen verwirklicht werden (siehe Kapitel IV, § 5).

Die mittlere Frequenz $\bar{\nu}$ der Normalschwingungen, die im Ausdruck (25) für die freie Energie eines festen Körpers auftritt, wird in der Regel aus den Vorstellungen DEBYEs über den festen Körper als eines isotropen (d. h. amorphen), elastischen Kontinuums abgeleitet, dessen Wärmebewegung auf die Superposition von elastischen Longitudinal- und Transversalwellen hinausläuft, deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten nicht von der Richtung abhängen. Indessen hängt die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Wellen in kristallinen Körpern, sogar beim kubischen System, ganz wesentlich von der Richtung ab. Hieraus geht hervor, daß die DEBYEsche Näherungsform der Theorie fester Körper eher für „unterkühlte Flüssigkeiten“ als für kristalline Festkörper gilt.

Die DEBYEsche Theorie kann mit hinreichender Näherung auch auf nichtunterkühlte Flüssigkeiten angewandt werden, die sich bei Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur (jedoch nicht zu weit von dieser entfernt) befinden, da sich in Flüssigkeiten unter diesen Bedingungen nicht nur longitudinale, sondern auch transversale elastische Wellen (nicht zu großer Wellenlänge, siehe das folgende Kapitel) ausbreiten können.

Hierbei erweist es sich als notwendig, an der DEBYEschen Theorie folgende Korrekturen anzubringen:

1. Bei unregelmäßigem (amorphem) Körperaufbau kann die Frequenz nicht eine ebenso einfache, monoton fallende Funktion sein wie im Falle des kristallinen Aufbaus. Das Anwachsen der mittleren Abstände zwischen den Atomen $\left(\text{proportional } \sqrt[3]{V}\right)$ kann nicht mit einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Gleichgewichtslagen im Innern der einzelnen Atomgruppierungen einhergehen, in die sich der Körper infolge der lokalen und vorübergehenden Risse teilt, die für den flüssigen Zustand charakteristisch sind. Die Frequenz der Schwingungen, die die Atome um unregelmäßig verteilte Gleichgewichtslagen ausführen, geht somit nicht nur nicht gegen Null bei einer Volumenzunahme — wie im Falle eines Kristalls —, sondern kann hierbei sogar größer werden (natürlich nur soweit, wie das Volumen nicht den Grenzwert erreicht, der der Zerreißfestigkeit entspricht)[1].

2. Bei unregelmäßiger Anordnung der Gleichgewichtslagen der Atome kann die Wärmebewegung der Atome nicht völlig aus harmonischen Schwingungen um diese Gleichgewichtslagen bestehen. Mit steigender Temperatur und Vergrößerung des Volumens wird die Selbstdiffusion im Körper stärker, die wir im vorigen Paragraphen vollständig vernachlässigten, indem wir uns auf Kristalle beschränkten, wo sie keine bedeutende Rolle spielt. In amorphen

[1] Beispielsweise geht im Falle des eindimensionalen Modells (Abb. 23) bei übermäßiger Vergrößerung der Abstände zwischen den äußeren Atomen (lokaler Riß des Körpers) das mittlere Atom in die Gleichgewichtslage über, die sich neben einem der äußeren Atome herausbildet, und kann um diese Lage mit konstanter Frequenz schwingen.

Körpern, insbesondere in Flüssigkeiten, führt diese Selbstdiffusion zu Übergängen der Atome von einer unregelmäßigen Gleichgewichtslage zur anderen. Diese Frage wird im nächsten Kapitel ausführlicher betrachtet werden. Wir haben hier nur noch die Tatsache zu erwähnen, daß sich in Flüssigkeiten zu jedem Zeitpunkt ein Teil der Atome nicht in der Nähe stabiler Gleichgewichtslagen befindet, wo sie mit einer mehr oder weniger konstanten Frequenz ν_0 schwingen können, sondern in der Nähe instabiler Gleichgewichtslagen, durch die der Weg von einer stabilen Gleichgewichtslage zur anderen führt, wobei dieser Weg von den Atomen annähernd in der gleichen Weise durchlaufen wird wie bei gasförmigen Körpern. Solange die Anzahl dieser gerade „umsteigenden" Atome im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome unbedeutend ist, verhält sich die Flüssigkeit „festkörperähnlich", im entgegengesetzten Falle (bei hinreichend hohen Temperaturen) wird sie gasähnlich.

Bei Erhöhung der Temperatur und Vergrößerung des Volumens einer Flüssigkeit verliert die Vorstellung von stabilen und instabilen Gleichgewichtslagen und von Schwingungen der Atome um diese Lagen oder einem Durchgang durch diese Lagen allgemein jeden Sinn. Die Flüssigkeit wird gasähnlich und kann eher als ein komprimiertes Gas, denn als ein gedehnter Festkörper beschrieben werden.

§ 10. Die Leerstellentheorie des flüssigen Zustandes

Die grundlegenden Unterschiede zwischen den Flüssigkeiten und den entsprechenden kristallinen Körpern bei Temperaturen in der Nähe der Kristallisationstemperatur rühren bei gewöhnlichen, niederen Drucken von dem relativ großen spezifischen Volumen der Flüssigkeiten her. Beim Schmelzen wird dieses um annähernd 10%, d. h. um einen Betrag vergrößert, der dem Wert nahekommt, welcher bei gewöhnlichen Temperaturen der theoretischen Festigkeitsgrenze fester Körper bei allseitiger Dehnung entspricht. (Praktisch zerreißen die Körper bereits bei wesentlich kleineren Dehnungen, die noch in den Anwendbarkeitsgrenzen des HOOKEschen Gesetzes liegen.)

Diese Tatsache erweckt natürlich die Vermutung, daß die äußere Einheitlichkeit eines flüssigen Körpers bis zu einem gewissen Grade nur scheinbar ist und daß er in Wirklichkeit von einer Menge von Rißflächen durchzogen ist, die beim Fehlen äußerer Zugkräfte nicht wachsen können, sondern sich so verhalten, als wären sie „selbstheilend", d. h. sie schließen sich an einem Ort spontan und entstehen hierbei an anderen Orten und bilden im Körper zu jedem Zeitpunkt eine Menge von Mikrohöhlungen oder „Kavitationen" in Form von Rissen, Leerstellen usw.

Entspricht diese Vorstellung den Tatsachen, so verteilt sich das freie Volumen der Flüssigkeit (das, grob gesprochen, gleich dem Volumenüberschuß der Flüssigkeit im Vergleich zum Volumen des entsprechenden festen Körpers beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und dem Fehlen eines äußeren Druckes ist) nicht gleichmäßig auf alle Teilchen derselben, wie

dies bei Kristallen der Fall ist, sondern konzentriert sich in Form einzelner Mikrohöhlungen, die eine Art Leer-Atome oder „-Quanten" bilden. Das Entstehen und Verschwinden dieser Mikrohöhlungen, die wir im weiteren einfach Leerstellen nennen wollen, ist das Ergebnis von Fluktuationen, die mit der Wärmebewegung zusammenhängen. In der Regel betrachtet man in der Theorie der Dichtefluktuationen in festen und flüssigen Körpern nur solche Dichteänderungen, die mit einer allgemeinen Vergrößerung oder Verkleinerung der Abstände zwischen den Teilchen verbunden sind, d. h. die zwar in kleinen Volumenelementen die Homogenität des Körpers etwas verzerren, sie aber nicht wesentlich verletzen. Wir werden später sehen, daß in jedem makroskopisch homogenen Körper neben solchen „homophasigen" Fluktuationen im allgemeinen auch „heterophasige" Fluktuationen existieren, die zur Bildung von Keimen einer neuen Phase, z. B. der festen oder gasförmigen in der flüssigen Phase usw. führen. Die Entstehung von „Leerstellen" in Flüssigkeiten kann man als einen Spezialfall derartiger heterophasiger Fluktuationen betrachten. Hierbei können die Leerstellen dann wie Dampfbläschen behandelt werden, wenn sie groß genug sind, um eine hinreichend große Anzahl von Dampfteilchen zu enthalten. Solche Bedingungen können in einer Flüssigkeit faktisch nur in der Nähe der Siedetemperatur auftreten, sonst sind die entstehenden Höhlungen zu klein, als daß es sinnvoll wäre, von einer Dampffüllung derselben zu sprechen. Unter diesen Bedingungen sind die infolge der Dichtefluktuationen entstehenden kleinen Höhlungen als leer zu betrachten. Die zu ihrer Bildung führenden Fluktuationen könnte man „Kavitationsfluktuationen" nennen.

Es ist zu bemerken, daß vom Standpunkt der gewöhnlichen thermodynamischen Theorie, die sich mit den Mittelwerten der verschiedenen Größen über sehr große Zeitintervalle beschäftigt, der Unterschied zwischen diesen Kavitationsfluktuationen und den gewöhnlichen Dichtefluktuationen keine Bedeutung besitzt. Mehr noch: sogar die Existenz irgendwelcher Fluktuationen wird in dieser Theorie ignoriert, so daß man sich das freie Volumen der Flüssigkeit als gleichmäßig auf alle Teilchen verteilt vorstellt, d. h. als zu einer allgemeinen Vergrößerung der *mittleren* Abstände zwischen den Teilchen führend. Solange es sich um die mittleren Abstände über sehr große Zeitintervalle handelt, ist diese Vorstellung unanfechtbar. Betrachtet man jedoch nicht die mittlere, sondern die momentane Verteilung der Flüssigkeitsteilchen, so ist sie vom Standpunkt der Theorie der Kavitationsfluktuationen von Grund auf falsch. Gemäß dieser Theorie bleiben die Abstände zwischen benachbarten Teilchen der Flüssigkeit außerhalb der Rißbereiche annähernd die gleichen wie beim festen Körper, dafür erweisen sie sich aber in den Rißbereichen als stark vergrößert, indem sie hier die Abmessungen dieser Bereiche erreichen.

Auch dieser Standpunkt kann natürlich nicht als vollständig exakt betrachtet werden. In Wirklichkeit verteilt sich das freie Volumen der Flüssigkeit in dieser *teilweise* unstetig in Form von Leerstellen, teilweise stetig in Form einer allgemeinen Vergrößerung der mittleren Abstände zwischen den Teilchen in den Gebieten, in denen der Zusammenhang erhalten

bleibt. Diese Sachlage entspricht völlig derjenigen, die man bei den Kristallen antrifft, deren Volumenvergrößerung beim Erwärmen (aber auch beim Dehnen, wenn $T > 0$ ist) teilweise in Form einer Vergrößerung der Gitterkonstanten, d. h. der Abmessungen der Zwischengitterplätze, und teilweise in Form einer Erhöhung der Zahl der leeren Gitterplätze, d. h. der atomaren Leerstellen, erfolgt. Während jedoch in Kristallen die Volumenvergrößerung vor allem durch den ersten dieser beiden Faktoren hervorgerufen wird, spielt in Flüssigkeiten — gemäß dem dargelegten Gesichtspunkt — der zweite die entscheidende Rolle.

Wir müssen hier noch einen in der betrachteten Hinsicht wesentlichen Unterschied zwischen Kristallen und Flüssigkeiten erwähnen. In Kristallen haben wir es mit zwei ganz bestimmten Sorten von „Leerstellen" zu tun, nämlich mit Zwischengitterplätzen und leeren Gitterplätzen, wobei der Terminus „Leerstelle" von uns nur für die letzteren gebraucht wird. Bei Flüssigkeiten verlieren die Begriffe Gitterplatz und Zwischengitterplatz ihren Sinn. Daher verliert auch der Begriff der „Leerstellen", als leere Gitterplätze, sowie eine Unterscheidung desselben von dem Begriff der Leerstellen vom Zwischengitterplatztyp jeden Sinn.

Diese beiden sind in diesem Falle durch den einheitlichen Begriff der Leerstellen, als mehr oder weniger ausgedehnter Zwischenräume zwischen den Molekülen, zu ersetzen; Zwischenräume, die weder bestimmte Abmessungen noch bestimmte Formen haben und spontan entstehen, sich ausdehnen, sich zusammenziehen und wieder verschwinden können, die auch durch Schließen an einem Ort und Öffnen an einem benachbarten wandern können (ähnlich wie dies bei den beweglichen Leerstellen in Kristallen der Fall ist).

Die dargelegte oder eine ähnliche Vorstellung von den Leerstellen in Flüssigkeiten wurde von einer Reihe von Autoren unabhängig voneinander entwickelt[1]). In der radikalsten Form wurde sie im Jahre 1935 von ALTAR ausgearbeitet, der die Flüssigkeit als eine Menge frei beweglicher Leerstellen behandelte, für die die Moleküle nur die Rolle einer Umhüllung spielen[2]). Ähnliche Vorstellungen entwickelte 1941 FÜRTH[3]), der die Leerstellen in Flüssigkeiten als kleine Dampfbläschen betrachtete (ohne zu bemerken, daß sie hierfür zu klein sind) und — mit sehr zweifelhaftem Erfolg — versuchte, diese Vorstellung zur Erklärung einer Reihe von grundlegenden Eigenschaften der Flüssigkeiten anzuwenden: der Kompressibilität, der Wärmeausdehnung, der Zähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit. Bevor wir uns jedoch mit solchen Anwendungen beschäftigen, verweilen wir noch bei zwei Punkten, die mit dem Prozeß der Bildung (und des Zusammenfallens) von Leerstellen in Flüssigkeiten zusammenhängen.

---

[1]) Siehe die Arbeiten von EYRING und Mitarbeitern im J. Chem. Phys., 1935—1936. In diesen Arbeiten betrachtete EYRING fälschlich die Leerstellen in Flüssigkeiten als ein Analogon zu den beweglichen Leerstellen (d. h. den unbesetzten Gitterplätzen) im Kristallgitter.

[2]) W. ALTAR, J. Chem. Phys. **5**, 577, 1937.

[3]) R. FÜRTH, Proc. Cambr. Phil. Soc. **37**, 34, 1941.

Erstens ist zu beachten, daß sowohl im Falle des flüssigen wie auch des festen Körpers alle Zwischenräume zwischen den Atomen oder Molekülen der Flüssigkeiten strenggenommen selbst beim Fehlen scharf ausgeprägter Dichtefluktuationen als Leerstellen embryonaler Abmessungen (δ) zu behandeln sind. Die Anzahl derartiger embryonaler Leerstellen ist offensichtlich gleich der Anzahl der Teilchen N. Da Leerstellen größerer Abmessungen (Mikrohöhlungen) nur dadurch entstehen können, daß die embryonalen Leerstellen wachsen, kann man in Flüssigkeiten immer die Gesamtzahl der Leerstellen verschiedener Abmessungen als mit der Gesamtzahl der die Flüssigkeit bildenden Teilchen identisch ansehen.

Zweitens ist die Entstehung der Kavitationsfluktuationen in Flüssigkeiten als eine Folge der geringen Stabilität oder sogar Instabilität der regelmäßigen Anordnung der Teilchen bei zu großen Abständen zwischen ihnen zu betrachten. Diese Tatsache wurde von uns am Beispiel eines dreiatomigen Modells eines festen oder flüssigen Körpers oben ausführlich erläutert. Wenn das Schmelzen des Kristalls durch die Instabilität der regelmäßigen Anordnung der Teilchen hervorgerufen wird, ist es völlig natürlich, daß auch in dem hierbei gebildeten flüssigen Körper diese Teilchen bestrebt sind, sich nicht in gleichen Abständen voneinander anzuordnen, sondern in Form mehr oder weniger dichter „Pakete", die durch fluktuierende Mikrorisse getrennt sind oder, genauer ausgedrückt, in Form einer relativ kompakten Masse (mit einer nur wenig kleineren Dichte als die entsprechenden Kristalle), die von einem System derartiger Risse durchzogen ist.

Die oben dargelegte „Leerstellen"-Konzeption des flüssigen Zustands ist offensichtlich nur im Bereich nicht zu hoher Temperaturen und Drucke anwendbar. In der Nähe des kritischen Punktes wird die mittlere Dichte der Flüssigkeit so klein (das kritische Volumen ist bekanntlich annähernd um das 2,5fache größer als das kleinste Volumen), daß der Begriff der Leerstellen allgemein jeden Sinn verliert, ebenso wie er im Falle des gasförmigen Zustands keinen Sinn hat. (Im letzteren Falle gehen die Leerstellen in den leeren Raum über, in welchem sich, wie eingebettet, einzelne Moleküle befinden, so daß der leere Raum aufhört, die Rolle einer gelösten Phase zu spielen, und zum Lösungsmittel wird). Ebenso werden die Bindungskräfte zwischen den Teilchen in diesem Bereich unwirksam und können nicht nur keine regelmäßige, sondern überhaupt keinerlei kompakte Anordnung mehr aufrechterhalten.

Wird andererseits eine Flüssigkeit bei einer relativ niedrigen Temperatur einer sehr starken Kompression unterworfen, so kristallisiert sie entweder, oder sie verliert in bedeutendem Maße ihre „Porosität", wobei sie neue, für einen derartigen „kompakten" Aufbau charakteristische Eigenschaften erlangt, die sich wesentlich von den beim gewöhnlichen „porösen" Zustand vorhandenen Eigenschaften unterscheiden.

Diese Überlegungen befinden sich in voller Übereinstimmung mit den oben erwähnten Versuchen von BRIDGMAN zur Untersuchung der Abhängigkeit der Kompressibilität von Flüssigkeiten vom äußeren Druck. Bei kleinen Drucken ist diese Kompressibilität um ein Mehrfaches größer (zum Teil um

das 10- und sogar um das 15fache) als bei den entsprechenden Festkörpern. Jedoch verschwindet diese erhöhte Kompressibilität bereits bei einer Vergrößerung des Druckes auf 1500 bis 2000 Atmosphären, der Kompressionsmodul nähert sich dem Wert, den er bei Festkörpern besitzt.

Die erhöhte Kompressibilität der Flüssigkeiten bei kleinen Drucken schreibt BRIDGMAN ihrer „Lockerheit" („slack") zu. Von dem von uns dargelegten Standpunkt aus kennzeichnet diese Lockerheit die „Porosität", die Existenz einer großen Anzahl von fluktuierenden Mikrohöhlungen oder Leerstellen.

Wir untersuchen nun, zu welchen quantitativen Schlüssen bezüglich der thermodynamischen (Gleichgewichts-) Eigenschaften der Flüssigkeiten, die sich unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen befinden, die Hypothese von ihrem „porösen" Aufbau führt.

Der Einfachheit halber wollen wir die Tatsache außer acht lassen, daß das freie Volumen, das ja den grundlegenden Parameter darstellt, der die Eigenschaften der Flüssigkeiten unter den betrachteten Bedingungen charakterisiert, nicht nur durch die Leerstellen (Poren) zustande kommt, sondern zum Teil auch durch eine allgemeine Ausdehnung des von diesen durchdrungenen, relativ kompakten Teilchensystems. In diesem Falle kann das freie Volumen $V - V_0$, wobei V_0 das kleinste Volumen ist, das mit der Konstanten b in der VAN DER WAALSschen Theorie gleichgesetzt werden kann, in der Form

$$V - V_0 = N(v - v_0)$$

dargestellt werden, wobei $v_0 = \delta^3$ das kleinste Volumen der Leerstellen und v ihr mittleres Volumen bei der gegebenen Temperatur T und dem gegebenen Druck p ist.

Um auf die mittleren Abmessungen der Leerstellen sowie auf deren Verteilung auf die verschiedenen Größen zu schließen, wollen wir sie als Höhlungen in einem kontinuierlichen Medium mit konstanter Dichte behandeln (was natürlich nur eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit ist). Die Bildung einer solchen Höhlung („lokaler Riß") ist mit dem Aufwand einer bestimmten Arbeit W verbunden, die von den Abmessungen und der Form der Höhlung abhängt. Der Einfachheit halber wollen wir ihnen stets Kugelform zuschreiben und ihre Größe durch den Radius r kennzeichnen. Unter diesen Voraussetzungen kann die Anzahl der Leerstellen, deren Radius im Intervall zwischen r und $r + dr$ liegt, durch die Formel

$$dN_r = N e^{-\frac{W(r)}{kT}} \varphi(r)\, dr$$

dargestellt werden, wobei $\varphi(r)$ eine Funktion von r ist, deren theoretischer Bestimmung wir uns weiter unten zuwenden werden.

Setzen wir die Energie $W(r)$ der Oberflächenenergie $4\pi r^2\sigma$ einer kugelförmigen Höhlung makroskopischer Abmessungen gleich, wobei σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, so erhalten wir folgenden Ausdruck für

den Mittelwert dieser Energie:

$$\overline{W} = \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} W \varphi \, dr : \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} \varphi \, dr = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln J,$$

wobei $\alpha = \frac{1}{kT}$ und $J = \int_0^\infty e^{-\alpha W} \varphi \, dr$

ist.

Für $\varphi = \text{const}$ [und $W = \text{const} \cdot r^2$, die einfachste gerade Funktion (D. Red. d. dtsch. Ausg.)] liefert dieser Ausdruck $\overline{W} = \frac{kT}{2}$, dem ein mittlerer Radius

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{kT}{8\pi\sigma}}$$

entspricht.

Nimmt man die Funktion φ als der s-ten Potenz von r proportional an, so erhält man für $\overline{W}$ einen Wert, der das $(s + 1)$-fache des obigen beträgt. Um das gleiche Vielfache vergrößert sich der Mittelwert $\overline{r^2} = \frac{\overline{W}}{4\pi\sigma}$.

Fürth behandelt (ähnlich wie Altar) die Leerstellen in Flüssigkeiten wie Teilchen eines idealen Gases, die drei Freiheitsgrade der Translation und einen inneren Freiheitsgrad, der der Änderung ihrer Radien entspricht, besitzen. Diese Vorstellung führt auf den Wert $s = 9$. Wir wollen dies nicht eingehender erörtern, da es keinen physikalischen Sinn besitzt, was unter anderem aus seiner offensichtlichen Nichtanwendbarkeit auf Kristalle folgt. Die wirkliche Verschiebung der Leerstellen, die durch eine Verschiebung der sie umgebenden Teilchen zustande kommt, muß in Flüssigkeiten etwa ebenso vor sich gehen wie in Kristallen, d. h. „ruckweise“. Sie erfolgt durch Zusammenfallen einer Höhlung an einer Stelle bei gleichzeitiger Entstehung einer neuen Leerstelle an einer benachbarten Stelle. Hierbei hält sich die Leerstelle an jedem Ort eine gewisse Zeit auf, die mit sinkender Temperatur wächst und durch eine Formel der gleichen Form wie für den Fall von atomaren Leerstellen in einem Kristall bestimmt wird:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}.$$

Hier ist ΔU die Aktivierungsenergie zur Verschiebung der Leerstelle an einen neuen Ort in der Nähe des ursprünglichen. Der Unterschied zwischen Kristallen und Flüssigkeiten besteht lediglich darin, daß die Leerstellen im ersten Falle ganz bestimmte Abmessungen haben und sich um Strecken von konstanter Größe verschieben, während im zweiten Falle die Abmessungen der Leerstellen (wie auch ihre Form) veränderlich sind und die elementaren Verschiebungen mit diesen Abmessungen nichts zu tun haben.

Wir stellen uns z. B. eine lineare Reihe von Kügelchen mit dem Durchmesser a vor, die aneinandergerückt seien, und nehmen an, daß in dieser Reihe ein Spielraum Δa vorhanden ist, d. h., daß der Abstand zwischen den

Mittelpunkten zweier benachbarter Atome um Δa vergrößert ist. Bei Verschiebung eines dieser Kügelchen in Richtung zum anderen um eine Strecke Δa wird dieser Spielraum oder diese Leerstelle um eine Strecke a verschoben. Ebenso verhält sich dies auch im Falle eines dreidimensionalen Aggregats. Die mittleren Abmessungen der Leerstellen, die durch den Mittelwert ihres „Radius" $\bar{r}$ charakterisiert werden, haben prinzipiell mit den Abmessungen a der sie umgebenden Moleküle nichts zu tun. Sie stimmen größenordnungsmäßig mit diesen nur im Falle sehr kleiner (einatomiger) Moleküle überein, im Falle großer Moleküle bleiben sie jedoch klein im Vergleich zu diesen.

Unter diesem Gesichtspunkt gibt die obige Rechnung eine mehr oder weniger richtige Vorstellung von der Größenordnung der Leerstellenabmessungen, wobei zu unterstreichen ist, daß diese Abmessungen nicht von den Abmessungen der Moleküle selbst abhängen. Bei Zimmertemperatur ist der Mittelwert des Leerstellenradius, $\bar{r} \approx \sqrt{\frac{kT}{\sigma}}$, für $\sigma = 100$ gleich $2 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist hier darauf hinzuweisen, daß sich diese Abmessungen fast nicht von den normalen Abständen zwischen benachbarten Molekülen unterscheiden (genauer: zwischen den aneinanderliegenden Bereichen ihrer Oberfläche). Es wäre daher unter solchen Bedingungen nicht sinnvoll, von Leerstellen, Rissen usw. zu sprechen. Das oben erhaltene Ergebnis erklärt sich dadurch, daß die Oberflächenenergie für einen embryonalen Riß oder eine Leerstelle bei sehr kleinen Abständen zwischen ihren Wänden wesentlich kleiner als ihr normaler Wert σ_0 ist, der einer freien Oberfläche entspricht. Ist die Energie der molekularen Anziehungskräfte der 6-ten Potenz des Abstands umgekehrt proportional (wie dies im Falle der gewöhnlichen VAN DER WAALSschen Kräfte gilt), so ist die Energie eines Risses mit einem Abstand h zwischen seinen Wänden, bezogen auf die Flächeneinheit, gleich

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right),$$

wobei δ den kleinsten Wert dieses Abstands bezeichnet, der $\sim 10^{-8}$ cm beträgt (σ_0 ist die Oberflächenenergie, d. h. die Oberflächenspannung, für $T = 0$; siehe Kapitel VI, § 5). Wenden wir diese Formel auf kugelförmige Leerstellen an, so erhalten wir

$$W = 4\pi r^2 \sigma_0 \left(1 - \frac{\delta^2}{r^2}\right) = 4\pi\sigma_0 (r^2 - \delta^2).$$

Diese Korrektur bringt keine wesentliche Veränderung in die obigen Abschätzungen der mittleren Abmessungen und der Energie der Leerstellen. So erhalten wir z. B., wenn wir der Einfachheit halber $\varphi = \text{const} \cdot r$ setzen,

$$\overline{r^2} = \delta^2 + \frac{kT}{4\pi\sigma_0}.$$

Gemäß der früheren Ableitung ist hier $W = kT$.

Das letzte Ergebnis stimmt, wie wir unten sehen werden, nicht mit den experimentellen Ergebnissen über die Temperaturabhängigkeit des Zähig-

keitskoeffizienten von Flüssigkeiten überein, die vom Standpunkt der Leerstellentheorie aus nur dann erklärt werden können, wenn man annimmt, daß zur Leerstellenbildung in einer Flüssigkeit eine Mindestarbeit U geleistet werden muß, die praktisch temperaturunabhängig ist, ähnlich wie dies bei Kristallen der Fall ist. Behandelt man die Leerstellen als Kavitationsfluktuationen, so muß man, um dieses Ergebnis zu erhalten, voraussetzen, daß der Leerstellenradius größer als ein Mindestwert r_0 ist, dem nach der Formel

$$W = 4\pi\sigma_0(r^2 - \delta^2)$$

eine kleinste Bildungsarbeit $U = 4\pi\sigma_0(r_0^2 - \delta^2)$ entspricht.

Hierbei bleibt es jedoch ungeklärt, weshalb (stabile) Leerstellen mit einem Radius kleiner als r_0 nicht existieren können.

Da unter diesen Bedingungen die Abmessungen der Mehrzahl der Leerstellen in der Nähe der kleinsten liegen werden und da die Anzahl der Leerstellen nur einen kleinen Bruchteil der Größenordnung $e^{-\frac{U}{kT}}$ der Gesamtzahl der Moleküle beträgt, erhalten wir für das zusätzliche („freie") Volumen der Flüssigkeit den Ausdruck

$$V - V_0 = N e^{-\frac{U}{kT}} \Delta v,$$

der die gleiche Form hat wie im Falle der kristallinen Körper, wenn wir unter Δv das kleinste Leerstellenvolumen verstehen, das gleich

$$\frac{4\pi}{3}(r_0^3 - \delta^3)$$

ist.

Steht die Flüssigkeit unter dem Druck p, so kann die Energie U in der Form

$$U = U_0 + p\,\Delta v$$

dargestellt werden, wobei U_0 ihr Wert bei $p = 0$ ist.

Somit kann das Verhalten einer Flüssigkeit bei nicht zu hohen Temperaturen und Drucken durch folgende Zustandsgleichung beschrieben werden:

$$V = V_0\left[1 + n\,\Delta v e^{-\frac{U_0 + p\,\Delta v}{kT}}\right],$$

wobei $n = N/V_0$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit bei $T = 0$ und $p = 0$ ist. Diese Gleichung kennzeichnet mehr oder weniger richtig die Eigenschaften von Flüssigkeiten im gewöhnlichen „lockeren" Zustand, indem sie ihre anomal große Kompressibilität

$$\varkappa = -\frac{1}{V_0}(\partial V/\partial p)_T$$

im Vergleich zu den festen Körpern und den großen Wärmeausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V_0}(\partial V/\partial T)_p$$

erklärt.

Für die erstere erhält man hierbei den Ausdruck

$$\varkappa = n\,\Delta v\, e^{-\frac{U_0 + p\,\Delta v}{kT}} \frac{\Delta v}{kT},$$

d. h.

$$\varkappa = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{\Delta v}{kT};$$

für den zweiten

$$\alpha = n\,\Delta v\, e^{-\frac{U}{kT}} \frac{U}{kT^2},$$

d. h.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{U}{kT^2}.$$

Das Anwachsen der Leerstellenanzahl $N e^{-\frac{U}{kT}}$ mit Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck muß eine zusätzliche spezifische Wärme der Flüssigkeiten im Vergleich zu den festen Körpern,

$$\Delta c = U \frac{d}{dT}\left(N e^{-\frac{U}{kT}}\right),$$

hervorrufen, was pro Volumeneinheit

$$\Delta c = n e^{-\frac{U}{kT}} \frac{U^2}{kT^2}$$

oder

$$\Delta c = \frac{V - V_0}{V_0\,\Delta v} \frac{U^2}{kT^2}$$

ausmacht. Vergleichen wir diesen Ausdruck mit den vorhergehenden, so erhalten wir folgende Beziehungen:

$$\Delta c = \alpha \frac{U}{\Delta v} = \frac{\varkappa}{T}\left(\frac{U}{\Delta v}\right)^2.$$

Diese Beziehungen stimmen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein[1]). Es ist im übrigen zu bemerken, daß man analoge Beziehungen erhält, wenn man von der Vorstellung einer porösen Struktur der Flüssigkeiten ganz abgeht und das freie Volumen derselben als gleichmäßig auf alle Teilchen verteilt annimmt. Der wesentliche Vorteil der Leerstellentheorie kommt erst bei einer Betrachtung solcher Erscheinungen zum Ausdruck, die für die Nichtgleichgewichtszustände der Flüssigkeiten charakteristisch sind, insbesondere bei den Erscheinungen der Diffusion (Selbstdiffusion) und der inneren Reibung. Die diesbezüglichen Fragen werden im folgenden Kapitel (§ 4) ausführlicher betrachtet werden.

---

[1]) So führt z. B. der oben angeführte Ausdruck für α auf einen Wert der richtigen Größenordnung, wenn man voraussetzt, daß der Quotient $\frac{U}{kT}$ von der Größenordnung 1 bis 10 (für $T = 300$ bis 1000) ist und das freie Volumen $V - b = V - V_0$ das 0,001 bis 0,01fache des wirklichen Volumens V darstellt.

§ 11. Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten für hohe Temperaturen

Der Zustand der Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen, die der der kritischen nahekommen, unterscheidet sich wesentlich vom Zustand derselben bei niedrigen Temperaturen, die in der Nähe des Schmelzpunkts liegen, und zwar in der Hinsicht, daß bei hohen Temperaturen der Einfluß der Bindungskräfte geringer wird, wodurch die Flüssigkeit immer gasähnlicher wird. Um eine befriedigende quantitative Theorie der thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten in diesem Bereich zu erhalten, kann man eine Näherungsmethode benutzen, die wir bereits im § 5 bei der Untersuchung von Kristallen anwandten und die darin besteht, daß das Problem der Bewegung von N Teilchen unter dem Einfluß der gegenseitigen Wechselwirkungskräfte ersetzt wird durch das Problem der Einzelbewegung jedes der Teilchen in einem äußeren Feld, das durch die $N-1$ übrigen Teilchen hervorgerufen wird. Dabei gilt die Voraussetzung, daß letztere hierbei fest in ihren Mittelstellungen verharren. Diese Methode, die in der modernen Atomphysik unter der Bezeichnung: Methode des „self-consistent field" sehr weit entwickelt wurde, ist von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE[1]) auf die Theorie stark komprimierter Gase und der Erscheinungen am kritischen Punkt angewendet worden. Da in stark komprimierten Gasen oder, was das gleiche ist, in Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen, praktisch keine Spur von der Kristallstruktur der Körper erhalten bleibt, kann man das Kraftfeld, das die auf irgendein Atom (im Falle einatomiger Stoffe, auf die wir uns in diesem Kapitel beschränken) von seiten der umgebenden Atome ausgeübte Wirkung beschreibt, als kugelsymmetrisch annehmen. Man kann dieses hierbei mit dem mittleren Feld identifizieren, das gleicher Wahrscheinlichkeit für alle Lagen jedes der benachbarten Atome auf einer Kugel von gegebenem Radius, deren Mittelpunkt die mittlere Lage des betrachteten Atoms ist, entspricht.

Eine solche Mittelung rechtfertigt sich nicht nur durch die hieraus resultierende Vereinfachung des Problems, sondern auch durch die Tatsache, daß das Kraftfeld, in dem sich jedes Atom bewegt und das durch seine Nachbarn aufgebaut wird, im Falle der Gase und gasähnlichen Flüssigkeiten im Mittel isotrop sein, d. h. Kugelsymmetrie besitzen muß.

Somit muß sich jedes Flüssigkeitsatom in einer kugelförmigen Zelle mit einem Radius a befinden, der größenmäßig dem mittleren Abstand benachbarter Atome in einem Gitter mit der Koordinationszahl z nahekommt und der sich aus der Bedingung ergibt, daß das auf ein Atom entfallende Volumen V/N mit dem Volumen, das dem kristallinen Zustand entspricht, übereinstimmen soll. Setzen wir $z = 12$ (was einer dicht gepackten Struktur entspräche, wenn die Abstände a dem Durchmesser der als feste Kugeln behandelten Atome gleich sind) und berücksichtigen wir, daß im kubisch-flächenzentrierten Gitter eine kubische Elementarzelle die Kantenlänge $a\sqrt{2}$

[1]) J. E. LENNARD-JONES and A. F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. A, **163**, 53, 1937.

hat und 4 Atome enthält, so erhalten wir folgenden Ausdruck für das auf ein Atom entfallende Volumen:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{(a\sqrt{2})^3}{4} = \frac{a^3}{\sqrt{2}}.$$

Das Volumen einer Kugelzelle, die ein Atom enthält, $\frac{4\pi}{3}a^3$, ist etwas größer als dieser Wert.

Die mittlere potentielle Energie eines Atoms, das sich in einer solchen Kugelzelle befindet, hängt von seinem Abstand r vom Mittelpunkt der letzteren und ihrem Radius a annähernd in der gleichen Weise ab, wie im Falle des dreiatomigen Modells mit festgehaltenen Randatomen, das wir oben betrachteten (Abb. 22 und 23). Diese potentielle Energie werden wir im weiteren mit $U_a(r)$ bezeichnen. Sie ist gleich dem Produkt von z mit dem mittleren Wert der potentiellen Energie $U(\mathfrak{r} - \mathfrak{a})$ des gegebenen Atoms, das sich im Abstand r vom Mittelpunkt der Zelle befindet, bezüglich eines der Nachbaratome unter der Voraussetzung, daß alle Lagen des letzteren auf der Zellenoberfläche gleich wahrscheinlich sind.

Da die Energie $U(\mathfrak{r} - \mathfrak{a})$ nur vom Abstand

$$|\mathfrak{a} - \mathfrak{r}| = \sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\cos\theta}$$

abhängt, wobei θ der Winkel zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{r}$ ist, folgt

$$U_a(r) = \frac{z}{2}\int_0^\pi U\left(\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\cos\theta}\right)\sin\theta\, d\theta,$$

d. h.
$$U_a(r) = \frac{z}{2}\int_{-1}^{+1} U\left(\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\xi}\right) d\xi. \tag{38}$$

Setzen wir z. B.
$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (m < n),$$

so erhalten wir

$$U_a(r) = \frac{z}{2}\left\{\frac{B}{(n-2)\,a^n}\,\frac{a}{r}\left[\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-n+2} - \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-n+2}\right]\right.$$
$$\left. - \frac{A}{(m-2)\,a^m}\,\frac{a}{r}\left[\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-m+2} - \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-m+2}\right]\right\}. \tag{38a}$$

Der Hauptvorzug der betrachteten Methode besteht darin, daß man durch Zurückführen der gegenseitigen Wechselwirkung der Atome auf die Einwirkung eines äußeren Feldes $U_a(r)$ auf jedes von ihnen leicht die freie Energie des durch sie gebildeten Systems berechnen kann. Ebenso wie im Falle eines idealen Gases, dessen Teilchen überhaupt nicht aufeinander einwirken, ist die freie Energie Ψ des Gesamtsystems gleich N_ψ, wobei ψ die freie Energie eines

Atoms ist, die in üblicher Weise durch die Formel

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}} 4\pi r^2 dr$$

bestimmt wird. Setzen wir weiter

$$\int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}} 4\pi r^2 dr = v e^{-\frac{\chi(v)}{kT}}, \tag{39}$$

wobei $v = \frac{4\pi}{3} a^3$ das auf ein Atom entfallende Volumen ist und χ eine Funktion von v oder a ist, die man als den Mittelwert der potentiellen Energie $U_a(r)$ für alle Zellen betrachten kann, so erhalten wir

$$\psi = -kT \ln \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot v + \chi(v). \tag{39a}$$

Das erste Glied dieses Ausdruckes entspricht dem idealen Gas ohne irgendwelche äußeren Kräfte und ergibt den gewöhnlichen Wert des Druckes eines solchen Gases:

$$p = \frac{kT}{v} = nkT \quad \left(n = \frac{N}{V}\right).$$

Das zweite Glied bestimmt folglich die Abweichung des Verhaltens der Flüssigkeit vom Verhalten eines idealen Gases. Faktisch strebt die Energie $U_a(r)$ für wachsende a gegen den konstanten Wert 0, der einer freien Bewegung aller Atome entspricht. Offensichtlich ist jedoch die betrachtete Näherung für so große Werte von a (die sich $2r_1$ nähern) unbrauchbar, da hier die Vorstellung von dem in einem kugelförmigen, aus seinen Nachbarn gebildeten Käfig eingeschlossenen Atom nicht der Wirklichkeit entsprechen kann (ein Atom entschlüpft leicht aus einem Käfig mit zu weit voneinander abstehenden Stangen). Hieraus folgt, daß der Ausdruck (39a) nur auf solche Volumina angewandt werden kann, die nicht größer als ungefähr das doppelte Volumen des Körpers bei $T = 0$ und $p = 0$ sind.

Da die Berechnung der Funktion $\chi(v)$ mit Hilfe von (39) und (39a) eine recht schwierige Aufgabe bildet und da der Ausdruck $U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$ für die Wechselwirkungsenergie zweier Atome im allgemeinen nur eine günstige Näherung ist, stellen wir diese Funktion nach LENNARD-JONES und DEVONSHIRE in der Form

$$\chi(v) = -\frac{\alpha}{v^\mu} + \frac{\beta}{v^\nu} \tag{40}$$

dar, worin $\mu = \frac{m}{3}$ und $\nu = \frac{n}{3}$ ist und wobei wir die Koeffizienten α und β so wählen, daß dieser Ausdruck bei $v = \frac{4\pi}{3} a^3$ ein Minimum besitzt.

Die hieraus folgende Zustandsgleichung der Flüssigkeit besitzt die Form

$$p = \frac{kT}{v} - \frac{\partial \chi}{\partial v}, \tag{41}$$

d. h.

$$p = \frac{kT}{v} - \frac{\alpha\mu}{v^{\mu+1}} + \frac{\beta\nu}{v^{\nu+1}}. \tag{41a}$$

Die letzten beiden Glieder können graphisch durch eine Kurve vom Typ derjenigen dargestellt werden, die die gegenseitige potentielle Energie zweier Atome als Funktion ihres Abstands darstellt.

Fügen wir zu diesen das erste (hyperbolische) Glied hinzu, so erhalten wir für verschiedene Temperaturwerte T eine Kurvenschar von der Form der Isothermen der VAN DER WAALSschen Theorie mit dem charakteristischen wellenförmigen Verlauf des Druckes bei Temperaturen unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur T_c. Letztere kann aus den Bedingungen $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$ bestimmt werden, aus denen

$$T_c = \frac{\mu(\mu+1)}{k v_c^{\mu}} \alpha \left(1 - \frac{\mu}{\nu}\right) \tag{42}$$

folgt, wobei

$$v_c = \left[\frac{\nu^2(\nu+1)}{\mu^2(\mu+1)} \frac{\beta}{\alpha}\right]^{\frac{1}{\nu-\mu}} \tag{42a}$$

das kritische Volumen ist.

Wir erhalten ferner

$$\frac{kT_c}{p_c v_c} = \left(1 + \frac{1}{\mu}\right)\left(1 + \frac{1}{\nu}\right) \equiv C, \tag{42b}$$

wobei p_c der kritische Druck ist.

Setzen wir $\mu = 2$, d. h. $m = 6$ (was den Dispersionskräften zwischen Neon- oder Argonatomen entspricht) und $\nu = 4$ $(n = 12)$, so erhalten wir $C = 1{,}875$, während der tatsächliche Wert der Konstanten C für die Mehrzahl aller Stoffe zwischen 3 und 4 liegt.

Führen wir ferner den normalen Wert des Volumens $v = v_m$ ein, der dem Minimalwert von χ (d. h. $a = r_0$) entspricht, so erhalten wir $v_c/v_m = 1{,}82$, während sich experimentell ergab, daß das kritische Volumen annähernd das 2,2fache des Kristallvolumens bei $T = 0$ beträgt.

Behandelt man die Atome des betrachteten Stoffes nicht als Punkte, sondern als feste Kügelchen mit einem Durchmesser d, so ist die Gleichung (39) für die Funktion χ durch folgende zu ersetzen:

$$\int_0^{a-d} e^{-\frac{U_a(r)}{kT}} 4\pi r^2\, dr = \frac{4\pi}{3}(a-d)^3 e^{-\frac{\chi(v)}{kT}}.$$

Damit erhält man an Stelle von (41) für den Druck den Ausdruck

$$p = \frac{kT}{v\left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)\right]^{1/3}} - \frac{\partial \chi}{\partial v} \qquad \left(v_0 = \frac{4\pi}{3} d^3\right).$$

Diese Gleichung ist der aus der VAN DER WAALSschen Theorie folgenden sehr ähnlich, insbesondere wenn man $\chi = -a/v$ setzt. Offensichtlich ist unter diesen Bedingungen unsere Näherung nur für solche Werte von a brauchbar, die zwischen d und $2d$ liegen (so daß entsprechende Bereiche benachbarter Atome nicht aneinanderliegen).

Es ist hinzuzufügen, daß die der VAN DER WAALSschen Theorie entsprechende Formel $\chi = -a/v$ durchaus nicht voraussetzt, daß sich die Teilchen gegenseitig mit einer Kraft anziehen, die umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstands ist. In Wirklichkeit hängt diese Formel nicht von dem tatsächlichen Kraftgesetz ab, sondern folgt aus der Annahme, daß alle relativen Lagen zweier beliebiger Atome, die der Bedingung $r > d$ genügen, gleich wahrscheinlich sind. Diese Voraussetzung ist nur für verdünnte Gase erfüllt.

Bei der Betrachtung der Isothermen, die durch die Gleichungen (39) und (39a) definiert sind, setzten wir voraus, daß die Funktion $\chi(v)$ (d. h. die Koeffizienten α und β) von der Temperatur unabhängig ist (ebenso wie in der VAN DER WAALSschen Gleichung). Eine genauere, auf den Ausdruck (38a) mit $m = 6$ und $n = 12$ gegründete Rechnung führt zu komplizierteren Ergebnissen, die wir hier nicht wiedergeben wollen. Wir erwähnen nur, daß sie sich nicht wesentlich von den Ergebnissen der vereinfachten Theorie unterscheiden, obwohl sie zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen führen. So erhielten z. B. LENNARD-JONES und DEVONSHIRE für die kritischen Temperaturen von Neon und Argon die Werte 48° und 161° K, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen (44° und 150° K) übereinstimmen.

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von $\chi(v)$, so folgt aus dem Ausdruck (39a) für die freie Energie, daß eine Flüssigkeit bei konstantem Volumen stets die gleiche spezifische Wärme $\frac{3}{2}R$ (d. h. 3 cal/mol) besitzen sollte wie ein ideales Gas. Hieraus folgt, daß die Temperaturabhängigkeit von $\chi(v)$ zu berücksichtigen ist, wenn wir bestrebt sind, eine einigermaßen genaue Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erhalten.

Wir bemerken, daß sich das Atom bei Annäherung des Abstands a an den Wert r_0 und bei sehr hohen Temperaturen größtenteils in der Nähe des Mittelpunktes seines „Käfigs" befindet, der dem Minimum der Energie $U_a(r)$ entspricht (siehe die Kurve in Abb. 23). Unter diesen Bedingungen kann man setzen:

$$U_a(r) = U_a(0) + \frac{1}{2} f r^2,$$

ähnlich wie wir dies im Falle des festen Körpers getan haben. Es folgt

$$\int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}} 4\pi r^2 dr \approx e^{-\frac{U_a(0)}{kT}} \int_0^\infty e^{-cr^2} 4\pi r^2 dr = e^{-\frac{U_a(0)}{kT}} \left(\frac{\pi}{c}\right)^{3/2},$$

wobei $c = \frac{f}{2kT}$ ist und folglich

$$\psi = -kT \ln \left[\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2\pi kT}{f}\right)^{3/2}\right] + U_a(0)$$

wird oder, da $\sqrt{\frac{f}{m}} = 2\pi\nu$ ist,

$$\psi = -3kT \ln \frac{kT}{h\nu} + U_a(0).$$

Wir kommen somit zu dem Ausdruck für die freie Energie zurück, den wir bereits für den Fall von Flüssigkeiten im „festkörperähnlichen" Zustand betrachteten.

Von speziellem Interesse ist die Frage nach der Zustandsgleichung stark komprimierter Gase bei überkritischen Temperaturen und Drucken. In diesem Falle spielen die Bindungskräfte keine wesentliche Rolle mehr (siehe § 1), und die Kompressibilität des Körpers wird im wesentlichen durch die zwischen den Teilchen wirkenden Abstoßungskräfte bestimmt, die bei hinreichend dichter Annäherung der Teilchen auftreten. Diese Kräfte kann man als elastische Kräfte behandeln, die mit der Kompressibilität der Moleküle selbst zusammenhängen. In der gewöhnlichen VAN DER WAALSschen Theorie werden die Moleküle als absolut feste Kügelchen behandelt. Diese Voraussetzung führt zu absurden Ergebnissen im überkritischen Gebiet. Wie P. WEISS[1]) am Beispiel von Helium zeigte, kann die Beziehung zwischen Volumen und Druck bei überkritischen Temperaturen (bis 700° K) durch die VAN DER WAALSsche Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

beschrieben werden, wenn man die Koeffizienten a und b als monoton fallende Funktionen der Temperatur annimmt, wobei der Koeffizient a nicht nur positive (bei tiefen Temperaturen), sondern auch negative Werte (bei hinreichend hohen Temperaturen) annehmen kann. In Tabelle 6 sind die von WEISS gefundenen Werte für a und b angegeben.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich der Koeffizient b, der das Teilchenvolumen charakterisiert, mit Erhöhung der Temperatur ebenfalls etwas verkleinert. Dies ist dadurch zu erklären, daß beim Zusammenstoß zweier Teilchen miteinander diese sich gegenseitig um so stärker zusammendrücken,

[1]) P. WEISS, Jubilé de M. Brillouin, Paris, 1936.

je größer die Energie ihrer Wärmebewegung ist. Hierbei kann ihre Wechselwirkung, die auf eine gegenseitige Abstoßung hinausläuft, als ein wachsender negativer innerer Druck gekennzeichnet werden.

Tabelle 6

Temperaturintervall °C	a	b
400 ··· 300	—0,000240	0,000355
300 ··· 200	—0,000267	0,000344
100 ··· 50	—0,000145	0,000407
0 ··· — 50	—0,000040	0,000491
— 50 ··· —100	—0,000006	0,000529
—150 ··· —183	+ 0,000035	0,000592
—252 ··· —258	+ 0,000057	0,000663

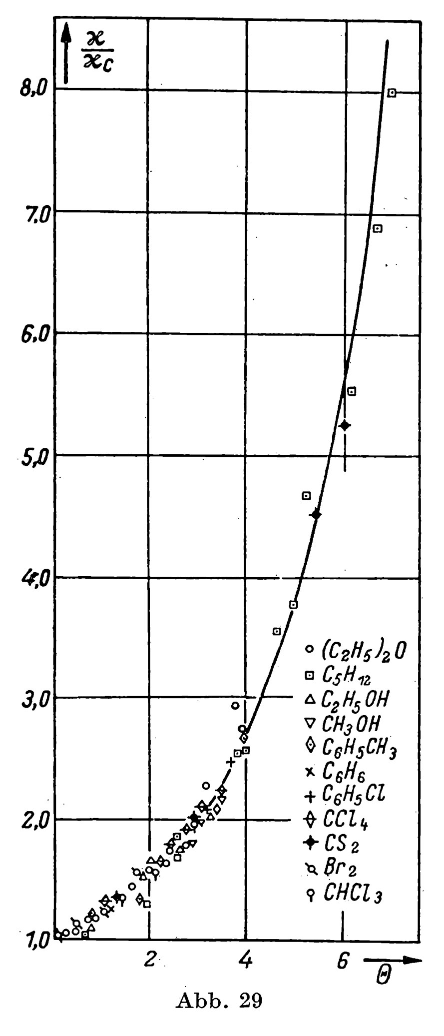


Abb. 29

Die VAN DER WAALSsche Gleichung kann bekanntlich dimensionslos geschrieben werden, wenn man Druck, Volumen und Temperatur durch die auf die entsprechenden kritischen Werte p_c, v_c, T_c bezogenen Größen ersetzt. Hierdurch erhält die Zustandsgleichung eine „universelle“ Form, die zur Beschreibung beliebiger Flüssigkeiten geeignet ist. SURDIN[1]) zeigte, daß in ähnlich universeller Weise die Veränderung der Kompressibilität, der spezifischen Wärme und einer Reihe anderer Eigenschaften der verschiedensten Flüssigkeiten nicht nur im Bereich gasähnlicher Zustände, sondern im gesamten Temperaturbereich vom Schmelzpunkt T_f bis zum kritischen Punkt T_c beschrieben werden kann, wenn man relative Werte dieser Größen (wobei man ihren Wert am Schmelzpunkt gleich 1 setzt) als Funktionen der „reduzierten“ Temperatur $\theta = \frac{T - T_f}{T_c - T_f}$ einführt.

In Abb. 29 ist die SURDINsche Kurve der relativen Werte der Kompressibilität von Flüssigkeiten wiedergegeben. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, liegen die Punkte, die sich auf die verschiedensten Flüssigkeiten beziehen, praktisch auf ein und derselben Kurve.

Diese Tatsache kann bis heute nicht hinreichend theoretisch gedeutet werden.

[1]) M. SURDIN, J. phys. Rad. (7), 8, 294, 1937.

IV. DIE WÄRMEBEWEGUNG IN FLÜSSIGKEITEN UND DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON FLÜSSIGKEITEN

§ 1. Die Wärmebewegung in einfachen (unären) Flüssigkeiten

Im vorigen Kapitel stellten wir bereits fest, daß die Wärmebewegung in Flüssigkeiten bei Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur den gleichen Charakter hat wie in festen Körpern, d. h., daß sie im Grunde auf harmonische Schwingungen der Teilchen um bestimmte mittlere Gleichgewichtslagen hinausläuft.

Diese Schlußfolgerung führt dem ersten Anschein nach zu einem Widerspruch. Zwischen den Kristallen und den Flüssigkeiten besteht ein krasser Unterschied, der darin zum Ausdruck kommt, daß die ersteren fest sind (d. h. nur umkehrbare elastische Formänderungen gestatten), die zweiten aber flüssig sind. Die Festigkeit der Kristalle entspricht ganz der Vorstellung, daß die Wärmebewegung der Atome aus kleinen Schwingungen um unveränderliche relative Gleichgewichtslagen besteht. Eine solche Vorstellung ist aber keinesfalls mit der Eigenschaft der Liquidität von Flüssigkeiten in Einklang zu bringen.

Einen Ausweg aus diesem Widerspruch zeigt die Annahme, daß die Gleichgewichtslagen der Atome im flüssigen Körper (z. B. einem geschmolzenen Metall) nicht absolut unveränderlich sind, sondern für jedes Atom nur zeitweiligen Charakter besitzen. Nachdem ein Atom eine gewisse Zeit τ um ein und dieselbe Gleichgewichtslage Schwingungen ausgeführt hat, kann das betrachtete Atom in eine neue Gleichgewichtslage hinüberspringen, die in der Nähe in einem Abstand von der Größenordnung des Abstands zweier benachbarter Atome liegt.

Wenn τ groß gegenüber der Schwingungsdauer τ_0 um die ursprüngliche oder die neue Gleichgewichtslage ist, dann wird die beschränkte Verweildauer nicht im Wert für die spezifische Wärme der Flüssigkeit zum Ausdruck kommen (letztere bleibt in dieser Hinsicht „festkörperähnlich"). Diese beschränkte Verweildauer τ kann jedoch die Liquidität der Flüssigkeiten erklären, wenn die Zeit τ klein ist im Vergleich zu den gewöhnlichen Zeitmaßstäben, genauer: im Vergleich zu der Zeit t, während der die äußeren Kräfte, die eine Deformation der Flüssigkeit hervorzurufen bestrebt sind, wenn auch nicht ihrer Größe, so doch ihrer Richtung nach konstant bleiben.

Ist die Zeit t „sehr klein", d. h. klein relativ zu τ, dann kann die Flüssigkeit unter dem Einfluß dieser Kräfte nur eine elastische Deformation ganz des gleichen Charakters erfahren wie ein fester Körper unter der Einwirkung der betrachteten Kräfte während einer unbeschränkten Zeit. Mit anderen Worten, die für die Flüssigkeiten charakteristische Liquidität kann nur bei Einwirkung solcher Kräfte in Erscheinung treten, die sich in ihrer Größe oder Richtung hinreichend langsam ändern, d. h. so, daß die Dauer ihrer Einwirkung (in konstanter Richtung) groß ist gegenüber der mittleren „Verweilzeit" τ der Atome. Unter diesen Bedingungen erweist sich die für die

Flüssigkeiten spezifische „Festigkeit“, d. h. die Formelastizität, die vom Schwingungscharakter der Wärmebewegung der Atome um „zeitweilige“ Gleichgewichtslagen herrührt, als „überdeckt“ von ihrer Liquidität.

Diese Vorstellungen vom Charakter der Wärmebewegung in Flüssigkeiten, die von mir im Jahre 1925 dargelegt wurden, erlauben es, solche sich auf den ersten Blick gegenseitig ausschließende Eigenschaften wie Festigkeit und „Flüssigkeit“, d. h. Liquidität, miteinander zu vereinigen.

Der Versuch einer solchen Synthese dieser Gegensätze wurde zuerst von MAXWELL in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts unternommen[1]). Hierbei ging MAXWELL jedoch von rein phänomenologischen Überlegungen aus, wobei er die Möglichkeit einschloß, die elastischen Kräfte, die bei der Verformung eines festen Körpers entstehen, formal mit den Zähigkeitskräften, die beim Strömen von Flüssigkeiten auftreten, zu kombinieren.

Die Vorstellung von der Schwingungsbewegung der Flüssigkeitsteilchen um Gleichgewichtslagen, die sich ihrerseits nach relativ langen Zeitintervallen $\tau \gg \tau_0$ verschieben, bildet die molekularkinetische Grundlage für die phänomenologische Theorie MAXWELLs (siehe unten). Diese Vorstellung ist nicht anzusehen als eine ad hoc erfundene, d. h. als eine speziell zur Erklärung der Liquidität der Flüssigkeiten im Zusammenhang mit ihrer Ähnlichkeit mit den Festkörpern hinsichtlich des Wertes der spezifischen Wärme dienende Vorstellung. Bereits bei der Betrachtung der Wärmebewegung in Kristallen (Kapitel I) auf der Grundlage allgemeiner statistischer Überlegungen kamen wir zu der Schlußfolgerung, daß auch in diesem Falle die Gleichgewichtslagen, um die die Atome schwingen, nur während einer bestimmten begrenzten Zeit konstant bleiben, so daß jedes Atom durch das gesamte vom Kristall eingenommene Volumen wandert, indem es sich aus einer Gleichgewichtslage in eine benachbarte verschiebt durch Platzwechsel mit einem benachbarten Atom oder einer benachbarten Leerstelle oder durch Verlagerung und Verschiebung von einem Zwischengitterplatz auf den anderen.

Wenn die Wärmebewegung bei Flüssigkeiten im Grunde ebenfalls auf eine Schwingung um Gleichgewichtslagen hinausläuft, muß man letztere auch hier nicht als permanent annehmen, sondern nur als zeitweilig oder besser noch: als kurzzeitig im Vergleich zum Fall der festen Körper. Da im Aufbau der Flüssigkeiten die Fernordnung, die durch das Vorhandensein von Gitterknotenpunkten und Zwischengitterplätzen gekennzeichnet ist, fehlt, wird der Charakter der Wanderung (oder „Verschiebung“) der Atome im flüssigen Körper im Vergleich zu den Kristallen bedeutend vereinfacht. Es gibt praktisch nur einen Typ der Wanderung, der aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Verschiebung der Atome eines Kristalls über die Zwischengitterplätze bei unregelmäßiger Anordnung der Gitterknoten (d. h. beim Fehlen einer Fernordnung) verglichen werden kann.

Der Übergang der Atome einer Flüssigkeit (eines geschmolzenen Metalls) aus einer zeitweiligen Gleichgewichtslage in eine benachbarte kann als Auf-

---

[1]) J. C. MAXWELL, Phil. Trans. **157**, 49, 1867.

einanderfolge zweier Vorgänge betrachtet werden: der „Verdampfung“ aus dem Ausgangszustand in einen Zwischenzustand, die mit einer Vergrößerung der potentiellen Energie um eine bestimmte Größe $\Delta U = W$ („Aktivierungsenergie“) verbunden ist, und der „Kondensation“ aus dem Zwischenzustand in den neuen Gleichgewichtszustand, wobei praktisch augenblicklich die überschüssige kinetische Energie frei wird, in die die Aktivierungsenergie jetzt übergeht (was die Möglichkeit einer Rückkehr in die Ausgangslage ausschließt).

Unter diesen Bedingungen kann die Temperaturabhängigkeit der „Verweilzeit“ τ durch die Formel (10a) des Kapitels I, d. h. durch

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \tag{1}$$

dargestellt werden. Durch diese Zeit wird die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsatome bestimmt:

$$w = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{1a}$$

sowie der Selbstdiffusionskoeffizient, der die Geschwindigkeit ihrer gegenseitigen „Verschiebung“ charakterisiert:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}. \tag{1b}$$

Letztere Formel wurde unmittelbar durch Versuche bestätigt.

Derartige Versuche wurden zuerst von HEVESY nach der Methode der radioaktiven Isotope an geschmolzenem Blei durchgeführt. Hierbei erweist sich die „Auflockerungsenergie“ W des Bleies im flüssigen Zustand als bedeutend kleiner als beim festen, kristallinen Blei. Die Verringerung von W beim Schmelzen ist eine ganz natürliche Folge der Volumenvergrößerung und der Verringerung des Ordnungsgrades in der relativen Lage der Atome[1]).

Würden die betrachteten (metallischen) Körper bei einer Temperaturerniedrigung nicht aus dem amorphen Zustand in den kristallinen übergehen, so würden sie unter Beibehaltung der amorphen Struktur, d. h. ohne Fernordnung, allmählich ihre Liquidität verlieren und bei hinreichend tiefen Temperaturen, denen τ-Werte in der Größenordnung von Stunden und Tagen entsprechen, praktisch absolut fest werden. Ein stetiger Übergang vom flüssigen Zustand in den festen ohne Kristallisation ist tatsächlich bei den vielen „glasartigen“ Stoffen mit mehr oder weniger komplizierter chemischer Zusammensetzung zu beobachten. Er kann, wie wir unten sehen werden (Kapitel VII), durch eine hinreichend schnelle Abkühlung erreicht werden.

---

[1]) Eine analoge Verringerung der „Auflockerungs“-Energie beim Schmelzen kristalliner Körper auf annähernd $^1/_3$ bis $^1/_4$ wurde auch bei der Diffusion von Fremdatomen festgestellt.

§ 2. Die Zähigkeit einfacher Flüssigkeiten

Die im vorigen Paragraphen dargelegten Vorstellungen bilden die Grundlage der molekular-kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, die von mir zuerst im Jahre 1925 entwickelt wurde[1]). Es ist zu bemerken, daß die früheren Versuche zur Erklärung der Zähigkeit der Flüssigkeiten von der damals üblichen Analogie zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand ausgingen und die Entstehung der Zähigkeit auf den gleichen Mechanismus einer Impulsübertragung bei der Verschiebung der Teilchen zurückführten. Bei Gasen ist dieser Mechanismus deshalb berechtigt, weil sich die Teilchen im größten Teil der Zeit geradlinig und gleichmäßig bewegen, so daß der Impuls jedes Teilchens konstant bleibt. Unter diesen Voraussetzungen kann man die Beseitigung des Unterschieds in der makroskopischen Bewegung benachbarter Schichten (oder Volumenelemente) als das Ergebnis einer Verschiebung von Molekülen mit verschiedenen (makroskopischen) Zusatzgeschwindigkeiten ansehen. Es ist klar, daß in diesem Falle der Zähigkeitskoeffizient η, der ein Maß für die Schnelligkeit der Beseitigung des Unterschieds in der makroskopischen Bewegung ist, dem Diffusionskoeffizienten (oder Selbstdiffusionskoeffizienten) D proportional ist, der ein Maß für die Verschiebungsgeschwindigkeit der Teilchen darstellt. Der Zusammenhang zwischen den beiden Koeffizienten kann unmittelbar gewonnen werden aus einem Vergleich der Bewegungsgleichung eines zähen Mediums:

$$\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \eta \nabla^2 \mathfrak{v} - \nabla p, \tag{2}$$

wobei ϱ die Dichte, p der Druck und $\mathfrak{v}$ der makroskopische Geschwindigkeitsvektor sind, mit der Diffusionsgleichung oder, richtiger, der Gleichung der Selbstdiffusion:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D \nabla^2 n^*, \tag{2a}$$

wobei n^* die Konzentration der „markierten" Teilchen ist (z. B. der Teilchen eines radioaktiven Isotops).

Vernachlässigt man in Gleichung (2) das letzte Glied, das den Einfluß des hydrostatischen Druckes angibt, ersetzt man $\frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ durch $\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t}$ (was für kleine Geschwindigkeiten möglich ist), und vernachlässigt man schließlich die Dichteänderungen (d. h. die Kompressibilität des Mediums), so erhält die Gleichung die Form

$$\frac{\partial (\varrho \mathfrak{v})}{\partial t} = \frac{\eta}{\varrho} \nabla^2 (\varrho \mathfrak{v}), \tag{2b}$$

die sich von (2a) nur dadurch unterscheidet, daß die Konzentration n^* durch die makroskopische Impulsdichte $\varrho \mathfrak{v}$ ersetzt ist. Die Tatsache, daß beim Gas der Impulstransport, der die Zähigkeit verursacht, durch eine einfache Verschiebung von Teilchen mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die durch den

[1]) J. I. Frenkel, Zs. f. Phys. **35**, 652, 1926.

Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt ist, kann nun durch Gleichsetzen der entsprechenden Koeffizienten in den Gleichungen (2a) und (2b) ausgedrückt werden, d. h. durch

$$\frac{\eta}{\varrho} = D. \tag{3}$$

Zum gleichen Ergebnis führt bekanntlich eine unmittelbare Berechnung des Zähigkeitskoeffizienten η nach den bekannten Methoden der kinetischen Gastheorie, wonach der Diffusionskoeffizient durch die Formel

$$D = \frac{1}{3} l w \tag{3a}$$

ausgedrückt wird, in der w die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung ist.

Ein solches Herangehen an die Frage der Zähigkeit von Flüssigkeiten besitzt nur im Bereich sehr hoher Temperaturen, nahe der kritischen, d. h. wenn die Wärmebewegung in der Flüssigkeit einen Charakter annimmt, der der Wärmebewegung in Gasen ähnlich ist, einen gewissen Sinn. Hierbei erweist es sich als erforderlich, eine Korrektur wegen der endlichen Abmessungen der Teilchen und zum Teil auch wegen ihrer gegenseitigen Anziehungskräfte einzuführen, ähnlich wie man dies in der Theorie der Zustandsgleichung eines Gases beim Übergang von der CLAPEYRONschen Formel zur VAN DER WAALSschen Gleichung tut.

Wir verweilen nicht bei dieser Frage und kehren zur Betrachtung von Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen (in der Nähe der Kristallisationstemperatur) zurück. Hier müssen wir zur Deutung der Zähigkeit einen völlig anderen Weg als bei den Gasen beschreiten und von Vorstellungen ausgehen, die auf der Analogie zwischen der Wärmebewegung in Flüssigkeiten und in festen Körpern beruhen.

Von diesem Standpunkt aus ist es völlig sinnlos, die Zähigkeit als Ergebnis eines Impulstransportes zu behandeln, da der Impuls keines einzelnen Teilchens (keines Atoms in dem von uns betrachteten Falle einfacher Flüssigkeiten) auch nur annähernd konstant bleibt, wie bei Gasen, sondern infolge der Schwingungen des Teilchens um die Gleichgewichtslage schnell oszilliert. Unter diesen Bedingungen ist es sinnvoll, unmittelbar von der Beweglichkeit der einzelnen Teilchen auszugehen, d. h. von der mittleren Geschwindigkeit, die ein beliebiges Teilchen relativ zu den benachbarten erhält, wenn auf dieses Teilchen eine äußere Kraft (gleich der Einheit der Kraft) ausgeübt wird, während gleichzeitig auf die umgebenden Teilchen keinerlei äußere Kräfte einwirken. Offensichtlich ist die Liquidität einer Flüssigkeit, die durch den Kehrwert des Zähigkeitskoeffizienten $(1/\eta)$ gemessen wird, der Beweglichkeit ihrer Teilchen proportional. Da aber die letztere nach der EINSTEINschen Beziehung ihrerseits dem Diffusionskoeffizienten proportional ist, folgt hieraus, daß die Zähigkeit von Flüssigkeiten im „festkörperähnlichen“ Zustand (d. h. in der Nähe der Erstarrungstemperatur) im Gegensatz zur Zähigkeit der Gase dem Diffusionskoeffizienten

nicht direkt, sondern im Gegenteil umgekehrt proportional ist. Dies erklärt gleichzeitig die Tatsache, daß die Zähigkeit der Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur kleiner wird, während die Zähigkeit der Gase hierbei proportional $\sqrt{T}$ zunimmt [letzteres folgt unmittelbar aus den Formeln (3) und (3a)]. Da der Diffusionskoeffizient (Selbstdiffusionskoeffizient) der Flüssigkeiten dem Ausdrucke $e^{-\frac{W}{kT}}$ proportional ist, wird durch diesen Ausdruck — nach dem Vorstehenden — auch die Liquidität der Flüssigkeiten bestimmt. Mit anderen Worten: ihre Zähigkeit als Funktion der Temperatur wird durch eine Formel der Form

$$\eta = A e^{\frac{W}{kT}} \tag{4}$$

gegeben, wobei der Koeffizient A annähernd als konstant angesehen werden kann.

Zum gleichen Ergebnis führt auch eine genauere Betrachtung der Frage, die es außerdem gestattet, den Absolutbetrag des Koeffizienten A zu bestimmen.

Wesentlich einfacher kann man dieses Ergebnis auf die folgende Weise erhalten. Wir wollen eines der Flüssigkeitsteilchen als ein makroskopisches Kügelchen mit dem Radius a betrachten und den Widerstand F bestimmen, den dieses von seiten der umgebenden Flüssigkeit bei einer Bewegung relativ zu dieser mit der mittleren Geschwindigkeit v erfährt; nach der bekannten STOKESschen Formel ist

$$F = 6\pi a \eta v. \tag{5}$$

Schreiben wir diese Formel in die Form $v = uF$ um, so sehen wir, daß die Beweglichkeit u des betrachteten Teilchens durch den Zähigkeitskoeffizienten η mittels der Formel

$$u = \frac{1}{6\pi a \eta} \tag{5a}$$

ausgedrückt werden kann.

Andererseits gilt nach der EINSTEINschen Beziehung (die für nicht zu große Werte der Kraft F richtig ist):

$$u = \frac{D}{kT}. \tag{5b}$$

Kombinieren wir diese Formeln, so erhalten wir

$$\eta = \frac{kT}{6\pi a D}. \tag{6}$$

Kehren wir nun zum „mikroskopischen“ Standpunkt zurück und bezeichnen wir mit D den Selbstdiffusionskoeffizienten der betrachteten Flüssigkeit, so gilt

$$D = \frac{\delta^2}{6\,\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die vorige Formel ein, so nimmt sie die Form

$$\eta = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2} e^{\frac{W}{kT}} \tag{6a}$$

an, d. h., sie führt auf die Formel (4), wenn man in dieser

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2} \tag{7}$$

setzt.

Die Formel (4) beschreibt sehr genau die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit nicht nur der einfachen, sondern auch der komplizierteren Flüssigkeiten **bei konstantem äußerem Druck**. Die experimentell ermittelten Werte des Koeffizienten A erweisen sich jedoch annähernd um das 100- bis 1000fache kleiner als der theoretische Wert (7)[1]. Letzteres erklärt sich aus der gleichen Ursache wie auch das scheinbare Nichtzusammenfallen des Faktors vor dem Exponentialausdruck in (1b) mit dem theoretischen Wert $\frac{\delta^2}{6\tau_0}$, nämlich durch die Abnahme der Energie W mit Erhöhung der Temperatur infolge der Wärmeausdehnung der Flüssigkeit bei konstantem Druck. Setzen wir gemäß Formel (40) des Kapitels I

$$W = W_0 - \gamma kT,$$

so erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten den Ausdruck

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{\gamma} e^{-\frac{W_0}{kT}}$$

und dementsprechend den früheren Ausdruck (4) für den Zähigkeitskoeffizienten mit einem um das e^{γ}fache verkleinerten A-Wert, d. h. mit

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2} e^{-\gamma}. \tag{7a}$$

Um die theoretischen Werte mit den experimentellen in Einklang zu bringen, ist $e^{\gamma} \approx 100$, d. h. $\gamma = 5$, zu setzen, was einer Verringerung der „Auflockerungsenergie" W um annähernd 10 cal/mol bei Erhöhung der Temperatur um 1° entspricht. Dementsprechend sind auch die oben erhaltenen Werte um annähernd das 100fache zu vergrößern.

Berücksichtigt man die Abhängigkeit von W nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck gemäß den Formeln $W = W_0 - \beta(V - V_0)$ und $V - V_0 = -\frac{V_0}{\varkappa} p$, so erhält man für den Koeffizienten A eine exponentielle Abhängigkeit vom Druck

$$A = A_0 \cdot e^{\frac{\beta V_0}{\varkappa kT} p}, \tag{7b}$$

---

[1]) Bei einer Berechnung von A nach der Formel (7) kann man setzen: $a \approx \delta \approx 10^{-8}$ cm, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s, was $A = 10^3$ CGS bei $T = 300$ °K ergibt.

wobei A_0 der Wert von A für $p = 0$ ist. Diese Abhängigkeit steht ebenfalls in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, insbesondere mit denen der Versuche von BRIDGMAN, der Drucke bis zu 40000 at anwandte.

Wenn wir berücksichtigen, daß $\gamma = \frac{\beta}{k} V_0 \alpha$ ist, mit α als Ausdehnungskoeffizienten der betrachteten Flüssigkeit, können wir die vorige Formel in die Form

$$A = A_0 e^{\frac{p}{p_0}} \tag{8}$$

umschreiben, wobei

$$p_0 = \frac{\alpha \varkappa T}{\gamma} \tag{8a}$$

ist.

Diese Größe stellt den Druck dar, bei dem sich die Zähigkeit gemäß unserer Theorie um das $e = 2{,}7$fache vergrößert hat. Setzen wir hier $\alpha \approx 10^{-5}$ und $\varkappa \approx 10^{-12}$ dyn/cm², so erhalten wir für $\gamma = 5$ und $T = 300$ °:

$$p_0 \approx 10^9 \text{ dyn/cm}^2 \approx 1000 \text{ kg/cm}^2, \text{ d. h. } 1000 \text{ at.}$$

Hieraus folgt, daß die Zähigkeit einer Flüssigkeit bei einem Druck von $p = 10000$ at bei gleichbleibender (Zimmer-) Temperatur um annähernd das $e^{10} \approx 10^4$fache größer ist als ihr normaler Wert. Dieses Ergebnis gibt eine etwas übertriebene Vorstellung von der Größenordnung des Einflusses, den der Druck auf die Zähigkeit von Flüssigkeiten ausübt. Für verschiedene Flüssigkeiten kann dieser Einfluß jedoch in Abhängigkeit von dem jeweiligen Wert von p_0[1]) sehr verschieden sein. Es ist auch zu berücksichtigen, daß eine Ausdehnung der Formel (8) auf beliebig hohe Drucke nicht zulässig ist, da diese Formel auf der Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit der Auflockerungsenergie W vom Volumen und einer linearen Abhängigkeit des letzteren vom Druck beruht. Bei sehr hohen Drucken können diese Abhängigkeiten einen komplizierteren Charakter besitzen.

§ 3. Der Mechanismus des zähen Fließens und sein Zusammenhang mit der MAXWELLschen Theorie der elastischen Relaxation

Die von uns gegebene Ableitung der Formel (4) und (7) kann sich als nicht genügend streng erweisen, da sie auf einer Anwendung des makroskopischen

[1]) Nach den Berechnungen von EYRING u. EWELL (R. H. EWELL a. H. EYRING, J. Chem. Phys. 5, 726, 1937) ist die Größe p_0 bei Zimmertemperatur für Bromäthyl, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff annähernd gleich 2000 at. Das Verhältnis η/η_0 für $p = 2000$ at ist im ersten Falle gleich 3,74, im zweiten gleich 2,20 und im dritten gleich 2,03. Für $p = 10000$ at müßte es von der Größenordnung $e^5 \approx 100$ sein. Wir bemerken noch, daß in einer Reihe von Fällen die Druckabhängigkeit der Zähigkeit durch eine Potenzformel besser ausgedrückt wird als durch eine Exponentialfunktion.

Nach den dargelegten Vorstellungen muß der Druck einen analogen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten ausüben; bisher wurde jedoch dieses Problem noch nicht experimentell untersucht.

Ausdrucks (5a) für die Beweglichkeit einer in eine zähe Flüssigkeit getauchten Kugel auf die Atome dieser Flüssigkeit selbst beruht. Wir bemerken hierzu, daß die Anwendung der gleichen makroskopischen Methode auf die theoretische Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in elektrolytischen Lösungen auf Werte führt, die eine völlig hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sowohl hinsichtlich der Größenordnung, als auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit und in der Mehrzahl der Fälle sogar hinsichtlich der Abhängigkeit vom Ionenradius zeigen. Die prinzipielle Rechtfertigung der Anwendbarkeit der makroskopischen Methode auf Teilchen atomarer Größe folgt im betrachteten Falle daraus, daß bei Benutzung der Gesetze der Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten zur Lösung des Problems der Beweglichkeit eines ihrer Teilchen, das als kleines Kügelchen behandelt wird, ein äußerst wichtiges Moment berücksichtigt wird, das wir bisher nicht erwähnt haben, nämlich: Die Verschiebung eines jeden Flüssigkeitsteilchens aus einer Gleichgewichtslage in eine benachbarte ist von einer Verschiebung der dieses eine umgebenden Teilchen begleitet, die mehr oder weniger gut durch die Gleichungen der Hydrodynamik inkompressibler zäher Flüssigkeiten beschrieben wird. Bei der statistischen Betrachtung des Problems stellen wir uns dies so vor, als würde das eine uns interessierende Teilchen in einem Medium verschoben, das durch die an ihren Plätzen festgehaltenen übrigen Teilchen gebildet wird, wobei wir die gleichzeitig stattfindenden Verschiebungen der benachbarten Teilchen explizit nicht berücksichtigen. Indirekt wird der Zusammenhang zwischen allen diesen Teilchen durch die Hypothese über den Energieaustausch berücksichtigt. Ohne diesen Austausch könnte das betrachtete Teilchen nicht die Potentialschwelle überwinden, die die ursprüngliche Gleichgewichtslage von der folgenden trennt, und es könnte, nachdem es diese überwunden hat, nicht längere Zeit an dem neuen Ort verweilen.

Obwohl sich so der Vorwurf nicht ausreichender Strenge bei der dargelegten Ableitung der Formeln (4) und (7) als nicht stichhaltig erweist, darf man jedoch nicht vergessen, daß diese Ableitung an einem gewissen Formalismus krankt, da der Mechanismus nicht konkret aufgedeckt wird, der dem Fließvorgang einer zähen Flüssigkeit zugrunde liegt und die Größe des Zähigkeitskoeffizienten bestimmt[1]).

Ich bringe daher noch eine andere Ableitung obiger Ergebnisse, die diese Unzulänglichkeit nicht aufzuweisen hat. Ähnlich der obigen basiert diese

---

[1]) Dies erklärt wahrscheinlich die Tatsache, daß verschiedene Autoren, die sich mit der Frage der Zähigkeit von Flüssigkeiten beschäftigen, insbesondere ANDRADE, der 1928 eine Theorie mehr qualitativen als quantitativen Charakters veröffentlichte, deren Grundgedanke meiner Theorie von 1926 nahekommt, diese Ähnlichkeit nicht bemerkten. Auch EYRING war sich augenscheinlich über das Wesen meiner Theorie nicht klar; er entwickelte sie 1938 mit Hilfe seiner Methode der „Zwischenkomplexe“, wobei er den gleichen Grundgedanken eines Überganges der Teilchen aus einer Gleichgewichtslage in eine andere über eine Aktivierungsschwelle benutzte (siehe E. N. DA C. ANDRADE, Phil. Mag. **17**, 698, 1934; siehe auch den Überblick von A. GEMANT in J. Appl. Phys. **11**, 647, 1940).

auf dem Begriff der Beweglichkeit der einzelnen Teilchen der Flüssigkeit. Sie verknüpft diese Beweglichkeit jedoch nicht phänomenologisch mit dem Zähigkeitskoeffizienten [durch die Formel (5a)], sondern wendet sie zur Beschreibung des Mechanismus der Strömung einer zähen Flüssigkeit an.

Wir stellen uns vor, daß diese Strömung in Richtung der x-Achse erfolgt (von links nach rechts), und daß ihre mittlere (makroskopische) Geschwindigkeit v in Richtung der y-Achse (von unten nach oben) wächst. Wir betrachten eine Flüssigkeitsschicht der Dicke $dy = \delta$ (wobei δ der mittlere Abstand benachbarter Teilchen ist), die zwischen $y = y_0$ und $y = y_0 + \delta$ liege. Bewegt sich die darunter liegende Schicht als Ganzes mit einer mittleren Geschwindigkeit $v = v_0$, so bewegt sich die betrachtete Schicht relativ zu dieser mit der mittleren Geschwindigkeit $\Delta v = \frac{\partial v}{\partial y} dy = \frac{\partial v}{\partial y} \delta$. Diese Bewegung kann man als von der Kraft herrührend betrachten, die auf die betrachtete Schicht von links nach rechts seitens der folgenden Schicht (die unter ihr liegt und bestrebt ist, sie mit sich mitzuziehen) einwirkt. Wir beziehen diese Kraft auf die Flächeneinheit und bezeichnen sie mit P (Tangentialspannung). In diesem Falle greift an jedem Teilchen der betrachteten Schicht die Kraft $F = P\delta^2$ an (wenn die Fläche, die von jedem Teilchen eingenommen wird, gleich δ^2 ist). Während die Gleichgewichtslagen aller dieser Teilchen im Mittel mit der Geschwindigkeit v_0 verschoben werden (ebenso wie bei den Teilchen der vorhergehenden Schicht), schwingt jedes von ihnen um seine zeitweilige Gleichgewichtslage, wobei es diese, im Mittel nach der Zeit τ, gegen eine der benachbarten Lagen — vorn, hinten, links, rechts, oben oder unten — vertauscht. Die letzten beiden Verschiebungen wollen wir nicht beachten, da sie auf die mittlere Bewegung der betrachteten Schicht relativ zur vorhergehenden keinen Einfluß haben. Diese Bewegung, die im Mittel mit der Geschwindigkeit Δv erfolgt, setzt sich tatsächlich aus einer Reihe diskreter Sprünge zusammen, die die einzelnen Teilchen zu verschiedenen Zeitpunkten beim Übergang von den ursprünglichen in benachbarte Gleichgewichtslagen im Abstand δ vorzugsweise nach rechts, d. h. in der Richtung der auf sie wirkenden Kraft, ausführen. Hierbei gilt gemäß der Definition der Beweglichkeit u

$$\Delta v = uF = uP\delta^2.$$

Setzen wir hier $\Delta v = \frac{\partial v}{\partial y} \delta$, so erhalten wir die gewöhnliche Beziehung zwischen den Geschwindigkeitsgradienten und der Tangentialkraft pro Flächeneinheit

$$\frac{\partial v}{\partial y} = u\delta P,$$

in der der Kehrwert des Produkts $u\delta$ die Rolle des Zähigkeitskoeffizienten η spielt. Wir erhalten somit folgenden Ausdruck für den Zähigkeitskoeffizienten:

$$\eta = \frac{1}{u\delta}, \tag{9}$$

der sich von (5a) nur dadurch unterscheidet, daß der Faktor 6π fehlt und daß der „Radius“ a des Teilchens durch die praktisch äquivalente Größe des Abstands δ zwischen den Teilchen ersetzt ist. Ersetzt man die Beweglichkeit u durch den Ausdruck mit dem Diffusionskoeffizienten nach Formel (5b), so erhält man für den Zähigkeitskoeffizienten den Ausdruck

$$\eta = \frac{6\,k\,T\,\tau_0}{\delta^3}\, e^{\frac{W}{kT}}, \tag{9a}$$

der praktisch mit (6a) übereinstimmt.

Die oben durchgeführte Analyse des molekular-kinetischen Mechanismus, der der Flüssigkeitsströmung zugrunde liegt, gestattet es, an das Problem der Bestimmung des Zähigkeitskoeffizienten auf einem anderen Wege heranzugehen, der bereits von MAXWELL dargelegt wurde und auf der im § 1 angeführten Kombination des zähen Fließens mit der elastischen Schubverformung beruht, die durch die gleiche Tangentialspannung hervorgerufen wird.

Könnten die Flüssigkeitsteilchen nicht — oder richtiger, kämen sie infolge einer zu schnellen Änderung der Richtung der wirkenden Kraft nicht dazu, aus den ursprünglichen Lagen in andere, die vorzugsweise in dieser Richtung liegen, überzuspringen, so würde die Wirkung der Tangentialspannung zu einer elastischen Schubverformung führen, die durch eine geringe Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Teilchen jeder Flüssigkeitsschicht relativ zu den benachbarten Schichten, ebenso wie im gewöhnlichen festen Körper, hervorgerufen wird, d. h. gemäß der Gleichung

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{1}{G}\, P,$$

wobei ξ die Verschiebung der in der Höhe y liegenden Schicht nach rechts und G der Schubmodul sind. Differenzieren wir diese Gleichung nach der Zeit und setzen $d\xi/dt = v'$, so können wir sie in die Form

$$\frac{\partial v'}{\partial y} = \frac{1}{G}\,\frac{dP}{dt}$$

umschreiben.

Andererseits muß die Flüssigkeit bei einer Richtungsänderung der Kraft P im Verlaufe einer Zeit, die hinreichend groß ist im Vergleich zur mittleren Verweilzeit τ der Teilchen, neben dieser elastischen Deformation ein zähes Fließen mit der Geschwindigkeit v'' zeigen, die durch die Gleichung

$$\frac{\partial v''}{\partial y} = \frac{1}{\eta}\, P$$

bestimmt wird.

Die gesamte Verschiebungsgeschwindigkeit v der Flüssigkeitsschicht ist offenbar gleich der Summe von v' und v''. Wir erhalten somit folgende Gleichung für die resultierende Bewegung eines „fest-flüssigen“ Körpers:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{G}\,\frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta}\, P. \tag{10}$$

Auf diese Gleichung führt auch der Inhalt der MAXWELLschen „Theorie der elastischen Relaxation". Diese Bezeichnung ergibt sich aus folgender Betrachtung: Gemäß Gleichung (10) behält die „elastische" (genauer: die „elastisch-zähe") Spannung P bei plötzlichem Anhalten der Bewegung den Wert $G \frac{\partial \xi}{\partial x}$, der der momentanen Größe der elastischen Deformation entspricht, nicht bei, wie in der gewöhnlichen Elastizitätstheorie, und geht auch nicht unverzüglich auf Null zurück, wie dies die gewöhnliche (makroskopische) Zähigkeitstheorie verlangt, sondern sinkt vom Anfangswert P_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ allmählich bis zum Wert Null.

Das Gesetz dieses Abfalls wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{1}{G} \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P = 0$$

bestimmt, auf die die Gleichung (10) für $v = 0$ führt. Die Lösung derselben für die Anfangsbedingung $P = P_0$ im Anfangszeitpunkt $t = 0$ besitzt die Form

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{10a}$$

wobei

$$\tau = \frac{\eta}{G} \tag{10b}$$

ist.

Somit erfolgt der Abfall der Spannung nach dem Anhalten der Verformung bei einem bestimmten Wert nach einer Exponentialfunktion, so daß sie nach Ablauf der Zeit τ um das $e = 2{,}7$fache kleiner ist. Diese Erscheinung trägt die Bezeichnung „Spannungsrelaxation", die Zeit τ wird „Relaxationszeit" genannt.

In der MAXWELLschen Theorie blieb die „Relaxationszeit" völlig unbestimmt. Von dem von uns dargelegten molekular-kinetischen Standpunkt aus ist es das Naturgegebene, sie mit der „Verweilzeit" der Teilchen zu identifizieren (aus diesem Grunde bezeichneten wir sie auch mit dem gleichen Buchstaben τ). Dies geht nicht nur aus dem Wesen der Dinge hervor, sondern bestätigt sich durch eine Betrachtung der Wirkungen einer Kraft mit veränderlicher Richtung, beispielsweise einer harmonisch nach dem Gesetz

$$P = A e^{i\omega t}$$

oszillierenden Kraft. Die rechte Seite der Gleichung (10) führt hierbei auf

$$\left(\frac{1}{G} i\omega + \frac{1}{\eta}\right) A e^{i\omega t} = \frac{1}{\eta} (1 + i\omega\tau) P.$$

Ist das Produkt $i\omega\tau$ klein im Vergleich zu 1, d. h. ist die Schwingungsdauer $\theta = 2\pi/\omega$ der Kraft groß im Vergleich zur „Relaxationszeit" τ, so kann man das zweite Glied in der Klammer vernachlässigen. Unter diesen Bedingungen besitzt die Schwingungsbewegung des betrachteten Körpers vorwiegend zähen Charakter, wobei sie nur wenig durch elastische Deformation kompliziert wird. Im anderen Extremfall, wenn $\omega\tau \gg 1$, d. h. $\theta \ll \tau$

ist, kann man umgekehrt die Eins im Vergleich zu $i\omega\tau$ vernachlässigen, so daß die rechte Seite der Gleichung (10) in $\frac{1}{G}\frac{dP}{dt}$ übergeht und die Schwingungsbewegung des Körpers vorwiegend elastischen Charakter annimmt; nur ein geringes, das Verhalten komplizierendes (sich jedoch nicht entwickelndes) zähes Fließen tritt noch auf.

Es ist daher klar, daß die MAXWELLsche „Relaxationszeit" nichts anderes darstellt als unsere „mittlere Verweilzeit der Teilchen"

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die Formel (10b) ein, so erhalten wir

$$\eta = G\tau = G\tau_0 e^{\frac{W}{kT}}. \tag{11}$$

Diese Formel ist der Formel (4) gleich für folgenden Wert des Koeffizienten A:

$$A = G\tau_0$$

oder, wenn man die Temperaturabhängigkeit von W berücksichtigt ($W = W_0 - k\gamma T$)

$$A = G\tau_0 e^{-\gamma}.$$

Diese Formel ist den oben von uns abgeleiteten Formeln (6a) oder (9a) sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich von diesen nur dadurch, daß der Ausdruck $\frac{kT}{\pi a \delta^2}$ bzw. $\frac{6kT}{\delta^3}$ durch den Schubmodul G ersetzt ist.

Nehmen wir an, daß $\frac{1}{a\delta^2} \approx \frac{1}{\delta^3} \approx n$ ist, wobei n die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit bedeutet, so sehen wir, daß die früheren Ausdrücke für den Zähigkeitskoeffizienten dem neuen äquivalent sind, den wir auf Grund der MAXWELLschen „Theorie der elastischen Relaxation" erhalten, wenn wir den Schubmodul G der Flüssigkeit (bis auf einen Koeffizienten der Größenordnung $1 \cdots 10$) mit dem Druck $p = nkT$ identifizieren, den die Flüssigkeitsteilchen erzeugen würden, wenn sich die Teilchen bei der gleichen Konzentration n gegenseitig gar nicht beeinflussen würden, d. h., wenn sie sich wie die Teilchen eines idealen Gases bei der gegebenen Temperatur T verhalten würden.

Eine solche Definition des Schubmoduls besitzt natürlich keinen physikalischen Sinn.

Sein wirklicher Wert für Flüssigkeiten kann theoretisch durch Betrachtung der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte in genau der gleichen Weise erhalten werden wie bei festen Körpern, jedoch unter Berücksichtigung der etwas größeren Abstände zwischen den Teilchen und des Fehlens einer Fernordnung in der Lage der Atome. Dies ergibt eines gewisse Verkleinerung des Wertes des Schubmoduls von Flüssigkeiten im Vergleich zu den entsprechenden festen Körpern, jedoch ohne Änderung der Größenordnung. Somit muß der Wert des Schubmoduls von Flüssigkeiten in der Größenordnung 10^{10} dyn/cm

liegen. Außerdem muß dieser Wert praktisch temperaturunabhängig sein, wenn man seine von der Wärmeausdehnung herrührende und auch bei festen Körpern beobachtete geringe Abnahme bei einer Erhöhung der Temperatur nicht berücksichtigt[1]). Von einem Anwachsen des Schubmoduls bei einer Temperaturerhöhung, wie dies die Identifizierung von G mit kT/δ^3 fordern würde, kann natürlich nicht die Rede sein.

Wir müssen also das Auftreten eines prinzipiellen Widerspruchs zwischen den ersten beiden und der dritten Variante unserer Theorie feststellen[2]). Dieser Widerspruch ist übrigens praktisch ohne Bedeutung, da die „Elastizität" eines idealen Gases $p = nkT$ bei einer Konzentration n, die gleich der Teilchenkonzentration einer Flüssigkeit ist, bei Zimmertemperatur ungefähr 10^{10} dyn/cm betragen würde, d. h. von der gleichen Größenordnung wäre wie der Schubmodul fester Körper. Die Temperaturabhängigkeit des letzteren würde im Bereich der gewöhnlich untersuchten Temperaturen nicht merklich werden.

Die Formeln (6a) oder (9a) besitzen gegenüber der Formel (11) den Vorzug, daß sie auch im Grenzfall sehr hoher Temperaturen, bei denen die Flüssigkeit aus dem „festkörperähnlichen" Zustand in einen „gasähnlichen" übergeht, noch sinnvoll bleiben. In diesem Falle nähert sich der Exponentialfaktor, der unter den gewöhnlichen Bedingungen die Abnahme der Zähigkeit bei einer Erwärmung ausdrückt, dem konstanten Wert 1 (entsprechend nähert sich die Verweilzeit τ der Dauer einer Schwingung τ_0) und die durch die Exponentialfunktion verdeckte Temperaturabhängigkeit des Faktors $A \approx nkT$ (oder $nkTe^{-\gamma}$) erlangt hier wesentliche Bedeutung. Einer weiteren Temperaturerhöhung entspricht dann gemäß den Formeln (6a) oder (9a) an Stelle einer Abnahme der Zähigkeit eine Zunahme derselben, d. h. qualitativ der gleiche Verlauf wie bei Gasen. Im letzteren Falle würde die Zähigkeit übrigens proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur und nicht direkt proportional zu ihr ansteigen. Man überzeugt sich leicht davon, daß der durch die Formeln (6a) oder (9a) gegebene asymptotische Ausdruck für den Zähigkeitskoeffizienten einer Flüssigkeit bei sehr hohen Temperaturen nicht nur im Charakter der Temperaturabhängigkeit, sondern auch hinsichtlich der absoluten Größe dem Wert nahekommt, der aus der kinetischen Gastheorie gemäß den Formeln (3) und (3a) folgt. Setzen wir in diesen $\varrho = nm$, wobei m die Masse eines Teilchens bedeutet, und $l = \frac{1}{\delta^2 n} \approx \delta$ (da für Flüssigkeiten $n \approx \frac{1}{\delta^3}$ ist), so erhalten wir

$$\eta \approx nm\,\delta w.$$

---

[1]) Bei der Mehrzahl der einfachen Festkörper, z. B. bei den Metallen (mit feinkristallinem Gefüge) fällt der Schubmodul bei Erhöhung der Temperatur von Null bis zum Schmelzpunkt auf einen Bruchteil ab.

[2]) Diesen Widerspruch könnte man beseitigen, indem man von der Identifizierung der MAXWELLschen Relaxationszeit $\tau_m = \eta/G$ mit der Verweilzeit abgeht und setzt: $\tau_m = \tau \frac{P}{G} \approx \tau \frac{nkT}{G}$.

Andererseits führt die Formel (6a) für hohe Werte von T auf

$$\eta \approx nkT\tau_0 \approx nmw^2\,\tau_0.$$

Dieser Ausdruck fällt mit dem vorhergehenden zusammen, wenn wir die Zeit τ_0 mit der Zeit identifizieren, die bei der mittleren Geschwindigkeit w der Wärmebewegung zum Durchlaufen der Strecke δ notwendig ist [wie dies im § 1 des I. Kapitels bei der Ableitung der Formel (8) getan wurde]. Bei hohen Temperaturen ist eine solche Gleichsetzung ganz naturgegeben.

Betrachtet man die Zeit τ_0 als konstant von der Größenordnung 10^{-13} s, so ist der Quotient δ/τ_0 größenordnungsmäßig nahezu gleich w. Ein solches Zusammenfallen des Wertes von η mit dem gaskinetischen Wert bei hohen Temperaturen wird auch durch die Formel (11) ausgedrückt. Wegen der Voraussetzung eines konstanten oder gar eines mit zunehmender Temperatur abnehmenden Schubmoduls G ist die Formel (11) jedoch in diesem Falle, d. h. bei der Annäherung der Flüssigkeit an den gasförmigen Zustand, nicht anwendbar.

§ 4. Die Leerstellentheorie der Diffusion und der Zähigkeit von Flüssigkeiten

Bei der Ableitung der Formel für den Zähigkeitskoeffizienten im § 2 gingen wir von der Voraussetzung aus, daß auf die Bewegung eines beliebigen Flüssigkeitsteilchens, das von den übrigen umgeben ist, die STOKESsche Formel anwendbar ist, d. h., daß die Beweglichkeit des als Kugel vom Radius $a \approx 10^{-8}$ cm behandelten Teilchens mit Hilfe der Formel $u = \frac{1}{6\pi n a}$ berechnet werden kann. Durch Kombination dieser Formel mit den beiden EINSTEINschen Ausdrücken für den Diffusionskoeffizienten $D = ukT$ und $D = \frac{\delta^2}{6\tau}$ und mit Hilfe der Formel $\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$ für die Relaxationszeit erhielten wir oben den Ausdruck (6a) für den Zähigkeitskoeffizienten.

Betrachten wir nun an Stelle eines Teilchens der Flüssigkeit selbst ein Teilchen irgendeines in ihr gelösten fremden Stoffes, so erhalten wir durch Anwendung der STOKESschen Formel für die Beweglichkeit dieses „fremden" Teilchens einen Wert in der gleichen Größenordnung wie für „eigene" (wenn der Unterschied zwischen den Radien der beiden Teilchen gering ist). Dieses Ergebnis bestätigt sich für Ionen in wäßrigen (oder anderen) Lösungen unmittelbar, die Beweglichkeit dieser Ionen kann aus der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyten berechnet werden. Hierbei zeigt es sich, daß die Beweglichkeit verschiedener Ionen von der gleichen Größenordnung ist und einen Temperaturgang entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Lösungsmittels besitzt.

Dieses Ergebnis scheint auf den ersten Blick völlig selbstverständlich oder sogar trivial zu sein.

Aus der angenäherten Gleichheit der Beweglichkeit verschiedener Teilchen in ein und derselben Flüssigkeit folgt jedoch die Tatsache, daß ihre Diffusionskoeffizienten $D = ukT$ ebenfalls annähernd einander gleich sein müssen, d. h. daß sie die gleiche Größenordnung und den gleichen Temperaturgang wie der Selbstdiffusionskoeffizient dieser Flüssigkeit besitzen müssen. Diese Schlußfolgerung steht mit den experimentellen Ergebnissen in voller Übereinstimmung.

Während sich bei festen Körpern die Diffusionskoeffizienten verschiedener Beimischungen sehr stark voneinander unterscheiden und mit Erhöhung der Temperatur sehr stark anwachsen, haben bei Flüssigkeiten die Diffusionskoeffizienten verschiedener in ihnen gelöster fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe ähnliche Werte, die bei Zimmertemperatur in den Grenzen von einigen bis zu einigen Dutzend cm^2/d liegen.

So ist beispielsweise bei 18° C der Diffusionskoeffizient von Radiumemanation, von Sauerstoff, von HCl und von Zucker in Wasser jeweils gleich 2,33; 1,61; 1,39 und 0,34 cm^2/d, trotz der großen Unterschiede zwischen den entsprechenden Molekülen sowohl hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften als auch hinsichtlich ihrer geometrischen Abmessungen. Interessant ist es übrigens, daß die Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten auch nur wenig von der Natur des Lösungsmittels abhängen. So liegen z. B. die Diffusionskoeffizienten des Bleies, des Kadmiums und des Goldes in Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen, die zwischen der Zimmertemperatur und 500 °C liegen, nur zwischen 0,72 und 3,18 cm^2/d. Zum Vergleich führen wir an, daß die Diffusionskoeffizienten von Gold in geschmolzenem Blei und Zinn bei 500 °C gleich 3,19 und 4,65 cm^2/d sind und daß die Diffusionskoeffizienten verschiedener organischer Stoffe in organischen Flüssigkeiten bei 20° C in dem Intervall zwischen 0,4 und 2,6 cm^2/d liegen.

Nur bei sehr zähen Flüssigkeiten können die Diffusionskoeffizienten verschiedener gelöster Stoffe wesentlich voneinander verschiedene Werte annehmen. Sie ändern sich umgekehrt proportional der Zähigkeit bei einer Veränderung des Lösungsmittels oder auch seiner Temperatur.

Eine Gegenüberstellung dieser Tatsachen mit dem theoretischen Ausdruck

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$$

für den Diffusionskoeffizienten führt zunächst auf eine wesentliche Schwierigkeit, da die Energie W dem Anschein nach durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und dem Molekül des gelösten Stoffes bestimmt werden müßte, d. h. sie müßte sich bei einer Änderung der Natur sowohl des einen als auch des anderen ändern.

Bevor wir diese Schwierigkeit zu beseitigen versuchen, stellen wir den folgenden Sachverhalt fest.

Weil die „Auflockerungs"-Energie W für Flüssigkeiten (die ohnehin im Vergleich zu den festen Körpern eine stark aufgelockerte Struktur besitzen)

wesentlich kleiner als die der Kristalle ist, wo sie sich der Schmelzenergie nähert, muß der Faktor $e^{-\frac{W}{kT}}$ im ersten Falle viel näher an der Zahl 1 liegen und sich weitaus weniger mit der Temperatur ändern als im zweiten Falle. Dies erklärt auch die Tatsache, daß die Diffusionskoeffizienten verschiedener Stoffe in Flüssigkeiten einerseits um ein Vielfaches (um einige Größenordnungen) größer als bei den festen Körpern und andererseits gegenüber Temperaturänderungen und auch gegenüber Veränderungen der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes weitaus weniger empfindlich sind. Wir bemerken, daß sich der obige Ausdruck für D bei $W \to 0$, d. h. bei $e^{-\frac{W}{kT}} \to 1$ dem Grenzwert $\frac{\delta^2}{6\tau_0} \approx \frac{10^{-16}}{10^{-13}} = 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/s} \approx 100\ \mathrm{cm^2/d}$ nähert. Die tatsächlichen Werte von D sind, wie wir oben sahen, annähernd um das 100fache kleiner als diese Zahl, was $e^{-\frac{W}{kT}} \approx 100$, d. h. $W \approx 4kT = 2400$ bis 10000 cal/mol (bei 300 bis 800°) entspricht. Zum Vergleich erinnern wir daran, daß die Auflockerungsenergie bei festen Körpern von der Größenordnung 10000 bis 50000 cal/mol ist, was einer Verkleinerung von D um das Millionen- und sogar Milliardenfache beim Übergang von flüssigen zu festen Körpern sowie einer starken Vergrößerung der Temperaturabhängigkeit $D(T)$ entspricht.

Die annähernde Gleichheit der „Auflockerungsenergie“ W für verschiedene Stoffe, die in der gleichen Flüssigkeit gelöst sind, und ihr (annäherndes) Zusammenfallen mit der Aktivierungsenergie, durch die die Temperaturabhängigkeit für den Zähigkeitskoeffizienten des Lösungsmittels bestimmt wird, kann wie folgt erklärt werden:

1. Besteht der gelöste Stoff aus Molekülen, deren Abmessungen sehr groß im Vergleich zu den Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle sind (z. B. Lösungen von Zucker oder verschiedenen organischen Farbstoffen in Wasser), so kann die oben von uns benutzte Vorstellung von der Wärmebewegung der Flüssigkeitsteilchen nur auf die Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber auf die der gelösten Stoffe angewandt werden.

Ebenso wie die Teilchen kolloidaler Lösungen führen diese „Makromoleküle“ eine Brownsche Bewegung aus, die mit Schwingungen um zeitweilige Gleichgewichtslagen und einem Überspringen in benachbarte Gleichgewichtslagen wenig zu tun hat. Die Vorstellung solcher Gleichgewichtslagen ist hier völlig sinnlos. Daher ist die Einführung der Aktivierungsenergie W, die die Verweilzeit eines solchen Makromoleküls in ein und derselben Gleichgewichtslage charakterisiert $\left(\text{nach der Formel } \tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}\right)$, ebenfalls sinnlos. Folglich verliert auch die Formel $D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$ für den Diffusionskoeffizienten ihren Sinn, wenn man in dieser unter δ die elementare Verschiebung des Makromoleküls und unter τ_0 die Periode seiner Schwingungen um die

Gleichgewichtslage versteht. Andererseits wird die Formel $D = u k T = \frac{k T}{6 \pi \eta a}$ um so genauer, je größer die linearen Abmessungen a des Makromoleküls sind. Setzen wir in dieser Formel gemäß (6a) $\eta = \frac{k T \tau_0}{\pi \delta_0^2 a_0} e^{\frac{W_0}{kT}}$, wobei sich die Größen τ_0, a_0, δ_0 und W_0 auf die Lösungsmittelmoleküle beziehen, so erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten den Ausdruck

$$D = \frac{\delta_0^2 a_0}{6 a \tau_0} e^{-\frac{W_0}{kT}} = \frac{a_0}{a} D_0 ,$$

der sowohl hinsichtlich des Charakters der Temperaturabhängigkeit als auch bezüglich der Größenordnung des vor dem Exponentialausdruck stehenden Faktors gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt.

2. Sind die Abmessungen der Moleküle des gelösten Stoffes mit denen der Lösungsmittelmoleküle vergleichbar, so bleibt für sie die übliche Vorstellung von der Wärmebewegung in Flüssigkeiten und die aus dieser Vorstellung folgende Formel $D = \frac{\delta^2}{6 \tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$ gültig. Hierbei würde die Aktivierungsenergie W scheinbar durch die Wechselwirkung des Moleküls des gelösten Stoffes mit den es umgebenden Molekülen des Lösungsmittels bestimmt werden, woraus im allgemeinen eine wesentliche Differenz zu der Aktivierungsenergie W_0, die das Lösungsmittel kennzeichnet, resultieren müßte. In Wirklichkeit liegt die Energie W, wie bereits oben hervorgehoben wurde, in allen Fällen in der Nähe von W_0.

Diese Tatsache kann auf zwei verschiedene Arten erklärt werden.

a) Erstens kann man sich vorstellen, daß bei einer Verschiebung kleiner Moleküle des gelösten Stoffes die umgebenden Moleküle des Lösungsmittels annähernd in der gleichen Weise mit fortgerissen werden wie bei der Verschiebung von Makromolekülen, entsprechend dem aus den Gleichungen der makroskopischen Hydrodynamik folgenden Bild. Man braucht hierbei nicht an eine Solvatation der gelösten Moleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels und an eine Bewegung des gesamten Solvatationskomplexes als Ganzes zu denken. Wenn eine solche Solvatation auftritt, führt uns das praktisch zu dem vorhin betrachteten Fall der Makromoleküle. Wenn sie nicht auftritt, hat das „Mitreißen" der Moleküle des Lösungsmittels durch die des gelösten Stoffes den gleichen Charakter wie das gegenseitige Mitziehen der Lösungsmittelmoleküle bei der Selbstdiffusion. Unter diesen Bedingungen kann die Aktivierungsenergie W, da sie sich nicht nur auf das eine zentrale Teilchen (ein eigenes oder ein fremdes) bezieht, sondern auf einen ganzen Teilchenkomplex, der in dieser oder jener Weise an der elementaren Verschiebung teilnimmt, nicht vollständig durch die Wechselwirkung des gelösten Teilchens mit den Teilchen des Lösungsmittels bestimmt werden, sondern sie muß sogar hauptsächlich von der Wechselwirkung der letzteren untereinander abhängen. Es ist klar, daß sich unter diesen Bedingungen W nicht wesentlich von W_0 unterscheiden kann.

b) Dieses Bild einer kollektiven Verschiebung einer Teilchengruppe kann man noch in einer etwas anderen Richtung erweitern, so daß das betrachtete „zentrale" (eigene oder fremde) Teilchen nicht das „führende", sondern ein „geführtes" ist, ähnlich wie dies beim Leerstellenmechanismus der Diffusion in Kristallen der Fall ist. Wir stellen uns vor, daß die Verschiebung des betrachteten Teilchens aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage in eine benachbarte keinen aktiven, sondern passiven Charakter trägt, d. h. daß sie nicht durch eine zufällige Vergrößerung der kinetischen Energie des betrachteten Teilchens bei unverändert bleibender Anordnung der benachbarten, sondern durch ein zufälliges Auseinanderrücken der letzteren verursacht wird, d. h. durch die Bildung einer Mikrohöhlung (Leerstelle) in unmittelbarer Nähe des gegebenen Teilchens, in welche das Teilchen praktisch ohne jede Aktivierungsenergie übergehen kann, worauf die „Leerstelle", die es auf dem früheren Platz zurückläßt, zusammenfällt. Von diesem Standpunkt aus ist die Aktivierungsenergie W für die Diffusion des gegebenen Teilchens als die Energie anzusehen, die für die Entstehung einer Mikrohöhlung mit gewissen Mindestabmessungen in der Flüssigkeit notwendig ist, in die das Teilchen „eindringen" könnte.

Setzen wir diese Energie mit der Oberflächenenergie einer solchen Mikrohöhlung gleich und schreiben wir der letzteren lineare Abmessungen von der Größenordnung eines Ångströms zu, so erhalten wir $W = 4\pi\sigma r^2$, wobei σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und $r \approx 10^{-8}$ cm ist, d. h. für $\sigma = 400$ erg/cm^2 (Quecksilber) beträgt $W = 5 \cdot 10^{-13}$ erg oder ungefähr 10000 cal/mol. Diese Zahl kommt größenordnungsmäßig den experimentellen Werten nahe (wenn sie auch etwas größer als diese ist).

Der dargelegte Standpunkt, der von uns im § 10 des III. Kapitels ausführlich entwickelt wurde, erklärt nicht nur die im Versuch festgestellte Beziehung zwischen den Diffusionskoeffizienten verschiedener Beimischungen und der Zähigkeit der Flüssigkeit, sondern er ermöglicht auch — wenigstens im Prinzip —, den von Batschinski gefundenen Zusammenhang zwischen dem Zähigkeitskoeffizienten einer Flüssigkeit und ihrer Dichte bzw. ihrem spezifischen Volumen zu verstehen.

Batschinski[1]) zeigte, daß die Abhängigkeit des Zähigkeitskoeffizienten η von der Temperatur und vom Druck für sehr viele Flüssigkeiten auf eine Abhängigkeit von nur einer Veränderlichen, nämlich vom spezifischen Volumen V, aufgefaßt als Funktion der Temperatur und des Druckes, zurückgeführt und durch die Formel

$$\eta = \frac{B}{V - b} \tag{12}$$

ausgedrückt werden kann. Hierbei sind B und b Konstanten, von denen die zweite als das Volumen, das von den Flüssigkeitsmolekülen selbst eingenommen wird, angesehen und (wenigstens annähernd) mit der Konstanten in der van der Waalsschen Formel identifiziert werden kann. Somit ist die

[1]) Batschinski, Zs. f. phys. Chem. **84**, 643, 1913.

Differenz $V - b$ das „freie Volumen" der Flüssigkeit, und die Zähigkeit ist diesem freien Volumen umgekehrt proportional.

Wir wollen uns nicht mit den verschiedenen Versuchen aufhalten, die Formel von BATSCHINSKI aus gaskinetischen Überlegungen herzuleiten, und bemerken nur, daß diese Formel nach den neuesten Untersuchungen BRIDGMANs nicht als ganz exakt zu werten ist. Bei einer Kompensation der Wärmeausdehnung durch Druckerhöhung derart, daß das Volumen V konstant bleibt, wird die Zähigkeit der Flüssigkeit mit Erhöhung der Temperatur kleiner, wenn auch wesentlich langsamer als bei konstantem Druck.

Dennoch erfordert die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wenigstens näherungsweise auf die Temperaturabhängigkeit des Volumens unter der Bedingung $p = \text{const}$ zurückgeführt werden kann, eine Erklärung.

Setzen wir die aus den Formeln (4) und (12) folgenden Werte für die Zähigkeit einander gleich, so erhalten wir eine „Zustandsgleichung" der Flüssigkeit, d. h. eine Gleichung, die die Abhängigkeit des Volumens der Flüssigkeit von Druck und Temperatur bestimmt, in der Form

$$V - b = C e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{12a}$$

wobei $C = B/A$ eine Konstante ist. Diese Gleichung stimmt (für $b = V_0$) mit der überein, die wir im § 10 des vorigen Kapitels ausgehend von der „Leerstellen"-Theorie des Flüssigkeitsaufbaus ableiteten.

Die Tatsache, daß nach der Formel von BATSCHINSKI die Zähigkeit einer Flüssigkeit ihrem freien Volumen umgekehrt proportional ist, läßt sich vom Standpunkt der Leerstellentheorie aus ganz unmittelbar erklären. Vom Standpunkt dieser Theorie aus wird nämlich der Koeffizient der Selbstdiffusion durch die gleiche Formel

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0'} e^{-\frac{U' + \Delta U'}{kT}}$$

bestimmt, die wir im Kapitel I für Kristalle unter der Voraussetzung abgeleitet haben, daß die Aktivierungsenergie $\Delta U'$, die die Beweglichkeit der Leerstellen charakterisiert, gegenüber der Energie der Leerstellenbildung U' vernachlässigt werden kann[1]. Benutzen wir die EINSTEINsche Beziehung $u = \frac{D}{kT}$ zwischen der Beweglichkeit u der Flüssigkeitsteilchen und dem Selbstdiffusionskoeffizienten, so können wir den Zähigkeitskoeffizienten η in genau der gleichen Weise berechnen, wie wir das oben getan haben. Wir erhalten für ihn wieder den Ausdruck (6a), wenn wir die Beziehung zwischen u und η nach der STOKESschen Formel einführen, und wir erhalten wieder

[1] Unter diesen Bedingungen erhält man für das Verhältnis $\frac{V - b}{V}$ den Wert 10^{-3}, wenn das Verhältnis $\frac{U'}{kT}$ ungefähr gleich 7 ist, d. h. wenn $U' = 4000$ cal/mol (bei 300°) beträgt. Dieser Wert ist durchaus sinnvoll.

den Ausdruck (9a), wenn wir von einer Analyse des „zähen Fließens" im Sinne des vorigen Paragraphen ausgehen. Im letzteren Falle ist die Vorstellung von einem Überspringen jedes Teilchens der Flüssigkeit aus einer Lage in eine benachbarte nach der Zeit τ dahingehend etwas abzuändern, daß man diese Vorstellung nur auf die Teilchen bezieht, neben denen sich eine Leerstelle befindet. Beide Auffassungen erweisen sich jedoch praktisch als einander äquivalent, da die Leerstellen, die sich relativ schnell verschieben, früher oder später einmal in unmittelbarer Nähe jedes beliebigen Atoms liegen. Wenn die Verweilzeit τ' einer Leerstelle an einem bestimmten Ort im Verhältnis N' zu N kleiner als τ ist (siehe Kapitel I, § 5), dann sind auch die Zahlenwerte der Teilchenbeweglichkeit und folglich auch die der Zähigkeitskoeffizienten vom Standpunkt der beiden Vorstellungen aus die gleichen[1]).

Wie bereits im § 10 des Kapitels III bemerkt wurde, ist die Vorstellung von atomaren Leerstellen in den Flüssigkeiten in der letzten Zeit im Zusammenhang mit der Zustandsgleichung und dem Problem der Zähigkeit (jedoch ohne auf die Diffusion von Beimischungen in einer Flüssigkeit und auf die Formel von BATSCHINSKI Bezug zu nehmen) von EYRING und seinen Mitarbeitern weiterentwickelt worden[2]).

Da bei einfachen (einatomigen) Körpern im kristallinen Zustand die Leerstellenbildungsenergie annähernd gleich der Verdampfungsenergie ist (siehe Kapitel I, § 1), wenn man die elastische Deformation in der Umgebung der Leerstelle nicht berücksichtigt, folgt aus der Leerstellentheorie der Zähigkeit von Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, daß die Leerstellen atomare Abmessungen besitzen, daß die Energie W annähernd gleich der latenten Verdampfungswärme oder etwas kleiner als diese sein muß. Tatsächlich ist W für die Mehrzahl der Flüssigkeiten, insbesondere für geschmolzene Metalle, wesentlich kleiner als die latente Verdampfungswärme und nähert sich eher der latenten Schmelzwärme, wie dies aus der Tabelle 7 zu erkennen ist.

Der kleinere Wert von W im Vergleich zu $U_{\text{Verdampf.}}$ könnte natürlich durch kleinere Abmessungen der Leerstellen relativ zu den Atomen erklärt werden. Eine solche Erklärung wäre jedoch wenig befriedigend.

Wir bemerken abschließend, daß sich die von uns dargelegten Vorstellungen von der Zähigkeit nur auf gewöhnliche Flüssigkeiten beziehen, die hinsichtlich des Charakters der Wärmebewegung der Teilchen (in erster Näherung) mit festen Körpern verglichen werden können, d. h. die eine

---

[1]) Aus den dargestellten Überlegungen folgt, daß ein „zähes Fließen" nicht nur bei Flüssigkeiten (und allgemein bei amorphen Körpern), sondern auch bei Kristallen auftreten kann. Die Tatsache, daß es im letzteren Falle experimentell nicht beobachtet wurde, ist durch den überdeckenden Einfluß der plastischen Deformation zu erklären, bei der nicht einzelne Atome, sondern ebene Atomschichten (Netze) kollektiv als Ganzes relativ zueinander verschoben werden und die — im Gegensatz zum zähen Fließen — bei beliebig tiefen Temperaturen erfolgen kann.

[2]) H. EYRING and J. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. 41, 249, 1937.

(latente) Formelastizität besitzen. Dieser Näherung entspricht ein völliges Fehlen der Liquidität, d. h. eine unendlich große Zähigkeit. Die zweite Näherung, die auf der Betrachtung der Verschiebung von Teilchen aus einer Gleichgewichtslage in eine benachbarte beruht, führt zu einem relativ kleinen, aber endlichen Wert der Liquidität.

Tabelle 7

Stoff	W cal/mol	$U_{\text{Verdampf.}}$ cal/mol	U_{Schmelz} cal/mol
Na	960	25000	610
Ag	4870	59500	2630
Hg	600	14000	570
A	520	1500	270
N_2	470	1340	170
H_2O	3050	965	1430
CH_3OH	1840	8400	530

Es gibt eine Reihe von Versuchen, das Problem der Zähigkeit von Flüssigkeiten von der anderen Seite her zu lösen, d. h. von der Vorstellung eines völligen Fehlens einer Zähigkeit (als erste Näherung) auszugehen und verschiedene Prozesse der Streuung von Energie und Impuls als Ursache für das Auftreten einer endlichen Zähigkeit einzuführen[1]). In bezug auf gewöhnliche Flüssigkeiten, die in ihren Eigenschaften den Festkörpern ähnlich sind, erscheint mir eine Behandlung der Zähigkeit wie eine geringe Abweichung als ganz unzulässig und keinesfalls zu irgendwelchen richtigen Ergebnissen führend. Die einzige Flüssigkeit, bei der ein solches Verfahren anwendbar wäre, ist das flüssige Helium II mit seiner charakteristischen Supraliquidität bei tiefen Temperaturen[2]).

In unserer Theorie ist die Zähigkeit von Flüssigkeiten unmittelbar mit ihrer „Festigkeit", d. h. ihrer Schubelastizität, verknüpft. In Übereinstimmung mit der MAXWELLschen Relation wird der Zähigkeitskoeffizient gleichzeitig mit dem Schubmodul zu Null.

Die Tatsache, daß gasförmige Körper, die keinerlei Festigkeit aufweisen ($G = 0$), dennoch eine endliche Zähigkeit besitzen, zeigt, daß die MAXWELLsche Theorie keinen Anspruch auf Universalität erheben kann. Wenn die Bindungskräfte zwischen den Molekülen keine wesentliche Rolle spielen, z. B. wegen ihres außerordentlich geringen Wertes (Helium), wegen großer Verdünnung des Stoffes (Gase) oder schließlich wegen sehr hoher Temperatur

---

[1]) Siehe beispielsweise L. BRILLOUIN, J. Phys. Rad. (7), **7**, 153 (1936); Trans. Farad. Soc. **33**, 54 (1937), sowie SCHIROKOW, Sammlung von Vorträgen der Konferenz über Zähigkeit und Schmierung (Широков, Сборник Докладов Конференции по Вязкости и Смазке), Band II, 1942.

[2]) P. L. KAPITZA, J. f. exp. u. theor. Physik (П. Л. Капица, ЖЭТФ), **11**, 1, 1941; L. LANDAU, ebendort (Л. Ландау, ЖЭТФ).

(ein amorpher Körper im überkritischen Zustand), dann kann die Vorstellung von der Wärmebewegung der Teilchen als kleiner Schwingungen, die durch sprunghafte Veränderung der Gleichgewichtslagen unterbrochen werden, nicht mehr angewendet werden. In diesem Falle sind die Moleküle als undurchdringliche, absolut feste oder besser als mehr oder weniger elastische Teilchen zu behandeln, deren gegenseitige Wechselwirkungen in Zusammenstößen miteinander bestehen, und zwar nicht nur in Zweierstößen, wie dies bei verdünnten Gasen der Fall ist, sondern auch in solchen, an denen gleichzeitig mehrere Moleküle beteiligt sind. Die Frage der Zähigkeit von Flüssigkeiten oder Gasen unter diesen außergewöhnlichen Bedingungen (bei überkritischer Temperatur und überkritischen Drucken) wollen wir nicht behandeln.

§ 5. Die zäh-elastischen Erscheinungen, die von Strukturänderungen in der Flüssigkeit abhängen

Im Gegensatz zur Formelastizität, die in der Regel durch die Liquidität überdeckt wird, äußert sich die Volumenelastizität der Flüssigkeiten ebenso deutlich wie bei festen Körpern durch den Widerstand, der einer allseitigen Kompression (oder Dehnung) entgegenwirkt und durch die Beziehung

$$-p = K_1 s \tag{14}$$

charakterisiert wird, wobei $s = \Delta V / V_0$ die relative Veränderung, V_0 der Normalwert des Volumens beim Druck $p = 0$ und K_1 der Modul der allseitigen Kompression oder kürzer: der Kompressionsmodul ist. Es ist hervorzuheben, daß die Relation (14) nur bei kleinen Deformationen gilt und außerdem nur bei Deformationen statischen Charakters, d. h. nur bei solchen, die sich zeitlich hinreichend langsam ändern. Die letzte Bedingung wird in der Regel mit der Tatsache in Verbindung gebracht, daß die Dichteschwankungen (d. h. s) von Temperaturschwankungen begleitet werden, die zu einer Erwärmung bei der Kompression und zu einer Abkühlung bei der Ausdehnung führen und die unter gewöhnlichen Bedingungen infolge der relativ kleinen Wärmeleitfähigkeit nicht ausgeglichen werden können. Im Grenzfall von Schwingungen hinreichend großer Wellenlänge, bei denen der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden kann (adiabatisches Verhalten), ist die Gleichung (14) bei Vernachlässigung aller Faktoren außer der Wärmeleitfähigkeit wieder richtig, wenn man den isothermen Kompressionsmodul K_1 durch den adiabatischen ersetzt.

Wir lassen nun die Wärmeleitfähigkeit außer acht und betrachten die das Verhalten komplizierenden Einflüsse, die durch andere Faktoren verursacht werden, vor allem durch den strukturellen Faktor, d. h. durch die Veränderung der Struktur der Flüssigkeit bei Änderung ihrer Dichte (oder des Druckes).

Im einfachsten Falle einatomiger Flüssigkeiten kann sich eine solche Strukturänderung nur in einer Veränderung des Nahordnungsgrades in der Lage der Teilchen in Richtung auf eine kompaktere Packung derselben bei Kompression und eine weniger kompakte bei Ausdehnung zeigen. Bei

Flüssigkeiten mit komplizierten Teilchen muß man auch die Veränderungen in ihrer gegenseitigen Orientierung berücksichtigen, die eine Vergrößerung des Nahordnungsgrades bei Kompression und Verkleinerung desselben bei Ausdehnung ergeben. In binären Legierungen treten analoge Veränderungen des „Alternations"-Ordnungsgrades auf, d. h. der Reihenfolge der Atome der verschiedenen Sorten usw. Diese Änderung des Nahordnungsgrades η kann nicht augenblicklich auf eine Veränderung der Dichte (oder des Druckes) folgen, da sie mit einer Änderung der relativen Lage oder Orientierung der Teilchen verbunden ist, die eine größere oder kleinere Aktivierungsenergie erfordert und daher nur mit einer endlichen Geschwindigkeit erfolgen kann.

So erfolgt z. B. die Änderung in der relativen Anordnung der Atome eines geschmolzenen Metalls, wenn man gleichzeitig ihre Gleichgewichtslagen einander nähert oder voneinander entfernt, soweit diese Änderung mit einem Überspringen einiger dieser Atome aus den ursprünglichen Gleichgewichtslagen in neue verbunden ist, um eine Zeit von der Größenordnung der „Verweilzeit" später, d. h. um die gleiche Relaxationszeit τ_1, die oben im Zusammenhang mit der Frage der Zähigkeit von Flüssigkeiten betrachtet wurde. Die Relaxationszeit τ, die die Änderungsgeschwindigkeit der Orientierung der Moleküle oder anderer Parameter einer Flüssigkeit mit komplizierterem Aufbau charakterisiert, kann wesentlich größer als τ_1 sein.

Wir wollen uns nicht bei einer Abschätzung dieser Relaxationszeiten aufhalten und uns der Einfachheit halber auf nur einen strukturellen Faktor η (z. B. die Orientierung der Flüssigkeitsteilchen) beschränken; wir betrachten das Problem, mit welcher Geschwindigkeit sich der Nahordnungsgrad, der mit diesem Faktor η zusammenhängt, bei einer durch den relativen Volumenzuwachs s charakterisierten Dichteänderung der Flüssigkeit ändert.

Bei einer endlich langsamen Änderung von s folgt der Parameter η der Größe s derart, daß sein Wert zu jedem Zeitpunkt gleich dem thermodynamischen Gleichgewichtswert $\bar{\eta}(s)$ ist, der dem augenblicklichen Wert von s entspricht und der bei — wie angenommen — kleinem s durch eine lineare Beziehung dargestellt werden kann:

$$\bar{\eta}(s) = \bar{\eta}_0 - as, \tag{15}$$

wobei a ein positiver Koeffizient ist (da der Nahordnungsgrad bei einer Ausdehnung kleiner wird).

Wir bemerken weiter, wenn der Wert von η zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = 0$ vom thermodynamischen Gleichgewichtswert $\bar{\eta}$ abweicht, daß sich dann die Differenz $\eta - \bar{\eta} = \xi$ mit einer Geschwindigkeit $-d\xi/dt$, die in erster Näherung dieser Differenz selbst proportional ist, dem Wert Null nähern muß, wenn sich die Größe s nicht ändert. Wir erhalten somit die Gleichung

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}\xi \tag{16}$$

oder $\xi = \text{const} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$. Hieraus ist ersichtlich, daß der Proportionalitätsfaktor in dem Ausdruck für $-d\xi/dt$ nichts anderes als der Kehrwert der Relaxationszeit für den betrachteten Prozeß ist.

Im allgemeinen Falle, wenn s nicht konstant bleibt, muß man zur rechten Seite der Gleichung (16) noch ein Glied hinzufügen, das proportional zu ds/dt ist. Dieses Glied kann aus der Bedingung bestimmt werden, daß der Parameter η im Grenzfall $\tau = \infty$ der Änderung von s nicht mehr folgt, sondern stets einen konstanten Wert behält. Unter diesen Bedingungen wird $d\xi/dt$ gleich $-d\bar{\eta}/dt$, d. h. gleich $a \cdot ds/dt$, entsprechend (15). Somit hat die vollständige Gleichung für die Abweichung von η vom Gleichgewichtswert $\bar{\eta}$ folgende Form:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}\xi + a\frac{ds}{dt}. \tag{16a}$$

Wir haben nun noch zu bestimmen, welchen Einfluß der Parameter η auf den Druck p bei einem gegebenen s-Wert hat. Zur Lösung dieser Frage werden wir von der freien Energie F der Flüssigkeit (bezogen auf die Masseneinheit) ausgehen, wobei wir diese als eine Funktion des spezifischen Volumens V, des Parameters η und der Temperatur T (die im übrigen keine Rolle spielt, wenn sie als konstant vorausgesetzt wird) betrachten. Der thermodynamische Gleichgewichtswert $\eta = \bar{\eta}$ wird dann durch die Minimumbedingung für F, d. h. durch $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_V = 0$ bestimmt.

Betrachten wir $\eta = \bar{\eta}$ als Funktion des Volumens, so können wir zur Bestimmung des Flüssigkeitsdruckes unter der Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts die Gleichung

$$\bar{p} = -\frac{dF(V,\bar{\eta}(V))}{dV} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}} - \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dV}$$

benutzen, die wegen der Minimumbedingung für F auf

$$\bar{p} = -\frac{\partial F(V,\bar{\eta})}{\partial V}$$

führt.

Für $\eta \neq \bar{\eta}$ bestimmt die Formel

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\eta$$

einen nicht dem Gleichgewicht entsprechenden Wert des Druckes, der zu dem festgelegten Wert von η gehört. Setzen wir $\eta = \bar{\eta} + \xi$, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\eta = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V,\eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}+\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V,\eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}} + \xi\left[\frac{\partial^2}{\partial\eta\,\partial V} F(V,\eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}}.$$

Somit ist
$$p = \bar{p} - \xi\left[\frac{\partial^2}{\partial\eta\,\partial V} F(V,\eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}}.$$

Andererseits gilt die Identität

$$\frac{d}{dV}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dV} = 0,$$

woraus folgt:
$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dV}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die vorhergehende Formel ein, so erhalten wir

$$p = \bar{p} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dV}\,\xi\,.$$

Da der Punkt $\eta = \bar{\eta}$ dem Minimum von F entspricht, besitzt die zweite Ableitung $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$ einen positiven Wert, den wir mit $V_0 b$ bezeichnen. Wir bemerken ferner, daß nach Gleichung (15) $\frac{d\bar{\eta}}{dV} = -\frac{1}{V_0}\,a$ ist. Wir ersetzen V durch $V_0 + V_0 s$ sowie p durch Δp und erhalten

$$\Delta p = \Delta \bar{p} - a b \xi \tag{17}$$

oder, nachdem wir schließlich $\Delta \bar{p}$ durch $-K_1 s$ gemäß Formel (14) ersetzt haben (diese Formel bezieht sich auf thermodynamische Gleichgewichtszustände),

$$\Delta p = -K_1 s - a b \xi. \tag{17a}$$

Diese Gleichung löst zusammen mit (16a) das Problem der zwischen Δp und s für den allgemeinen Fall beliebig schneller Schwingungen von s bestehenden Beziehung. Zur Ermittlung dieser Relation in expliziter Form ist nur der Parameter ξ aus (16a) und (17a) zu eliminieren.

Wir setzen

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2, \tag{18}$$

wobei

$$\Delta p_1 = -K_1 s \tag{18a}$$

der Gleichgewichtsanteil und

$$\Delta p_2 = -a b \xi$$

der Nichtgleichgewichtsanteil von Δp sind. Setzen wir den Wert $\xi = -\frac{\Delta p_2}{ab}$ in (16a) ein, so erhalten wir

$$-\frac{1}{ab}\left(\frac{d\Delta p_2}{dt} + \frac{1}{\tau}\,\Delta p_2\right) = a\,\frac{ds}{dt}\,,$$

d. h.

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{1}{K_2}\,\frac{d\Delta p_2}{dt} + \frac{1}{\mu_2}\,\Delta p_2, \tag{18b}$$

wobei

$$K_2 = a^2 b \quad \text{und} \quad \mu_2 = K_2 \tau \tag{18c}$$

ist.

Die Gleichung (18b) besitzt genau die gleiche Form wie die Gleichung (10) der MAXWELLschen Theorie, wobei K_2 die Rolle des Schubmoduls spielt und μ_2 die des Zähigkeitskoeffizienten. Da diese Größen die Korrekturen des statischen Wertes von p darstellen, die durch die Abweichung vom Gleichgewichtszustand verursacht werden, nennen wir sie entsprechend „Deviationsmodul“ der Kompressibilität und „Deviationskoeffizient“ der Volumenzähigkeit der Flüssigkeit.

Bei konstantem Wert von Δp_2 müßte die Flüssigkeit gemäß Gleichung (18b) eine stetige Verkleinerung oder Vergrößerung des Volumens erfahren. Ein derartiger, physikalisch absurder Prozeß wird jedoch durch die Tatsache ausgeschlossen, daß sich bei wachsendem s der Gleichgewichtsanteil von

Δp ändert; für $\Delta p = \text{const}$ entspricht dies gerade der Änderung von Δp_2, jedoch in umgekehrter Richtung.

Die Beziehung zwischen dem Absolutwert der Druckänderung Δp und der Volumenänderung s, wie sie durch die Gleichungen (18a) und (18b) beschrieben wird, ist völlig analog zu der Beziehung zwischen der elektrischen Spannung V und der Elektrizitätsmenge q im Falle einer Schaltung, wie sie in Abb. 30 dargestellt ist, die aus einer Kapazität C_1 besteht, die in Reihe mit einem Kreis geschaltet ist, der aus einer zum Widerstand R_2 parallelgeschalteten Kapazität C_2 besteht. Die Spannung V setzt sich in diesem Falle aus zwei Summanden zusammen: aus dem Spannungsabfall an der Kapazität C_1

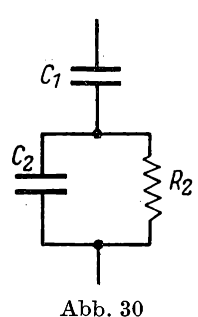


Abb. 30

$$V_1 = \frac{1}{C_1} q$$

und aus der Größe
$$V_2 = \frac{1}{C_2} q' = R_2 \frac{dq''}{dt},$$

wobei q' der Teil der gesamten Elektrizitätsmenge ist, der durch die Kapazität C_2 fließt, und $dq''/dt = I$ die Stärke des Stroms ist, der durch den Widerstand R_2 fließt. Die Summe $q' + q''$ ist gleich q.

Wir sehen, daß die Kapazitäten C_1 und C_2 die Rolle der Kompressibilitätskoeffizienten $\varkappa_1 = 1/K_1$ und $\varkappa_2 = 1/K_2$ spielen, R_2 aber die des Zähigkeitskoeffizienten μ_2. Die Relation (18b) entspricht der bekannten Formel $\tau_2 = R_2 C_2$ für die elektrische Relaxationszeit des Schwingkreises, der durch die parallel oder in Reihe mit dem Widerstand R_2 geschaltete Kapazität C_2 gebildet wird.

Wir benutzen dieses elektrische Analogon zur Illustration zweier der einfachsten Fälle, nämlich des Falles harmonischer Schwingungen und des plötzlichen Anlegens einer konstanten Spannung (eines konstanten Druckes). Im ersten Falle gilt, wenn wir q und V proportional $e^{i\omega t}$ ansetzen:

$$V_2 = \frac{1}{C_2} q' = R_2 \, i\omega q''$$

und folglich
$$q' + q'' = q = C_2 V_2 + \frac{V_2}{R_2 i \omega} = C_2 \left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}\right) V_2,$$

daher ist
$$V = V_1 + V_2 = q \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2\left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}\right)}\right].$$

Für $\omega = \infty$ führt diese Formel zu $q = CV$, wobei $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ die Kapazität der beiden in Reihe geschalteten Kondensatoren ohne den Widerstand R_2 ist. Im entgegengesetzten Falle $\omega = 0$ erhalten wir $q = C_1 V$, was einer Überbrückung sowohl des Widerstands R_2 als auch der mit ihm verbundenen Kapazität C_2 entspricht.

Kehren wir zu unserem mechanischen Problem zurück, so sehen wir, daß in den beiden Grenzfällen ($\omega = 0$ und $\omega = \infty$) die Volumenzähigkeit wegfällt, wobei dem statischen Fall ($\omega = 0$) der Kompressionsmodul $K_0 = K_1$ und dem Fall schneller Schwingungen der Modul $K_\infty = K_1 + K_2$ entspricht. Der letztere ist natürlich größer als der erstere (d. h. der Körper ist gegenüber schnellen Schwingungen „fester" als gegen stetige Deformation). K_∞ bestimmt offensichtlich die Anfangskompressibilität des Körpers bei plötzlichem Auftreten eines Druckes und kann daher „momentaner Kompressionsmodul" genannt werden.

Diese Bemerkung ist bei der Betrachtung der zeitlichen Änderung der Deformation des Körpers unter der Wirkung eines plötzlich auftretenden Druckes konstanter Größe wichtig.

Benutzen wir das elektrische Analogon, so haben wir in diesem Falle:

$$\frac{dq}{dt} = C_2 \frac{dV_2}{dt} + \frac{V_2}{R_2} \quad \text{und} \quad q = C_1 V_1$$

mit der Bedingung $V_1 + V_2 = V = \text{const}$ für positive Werte der Zeit t und $q = 0$ für $t < 0$. Ersetzen wir V_2 durch $V - V_1 = V - \frac{q}{C_1}$, so erhalten wir

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{C_2}{C_1}\frac{dq}{dt} - \frac{q}{C_1 R_2} + \frac{V}{R_2},$$

d. h.

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_1 R_2} = \frac{V}{R_2}.$$

Die Lösung dieser Gleichung hat die Form

$$q = C_1 V + A e^{-\frac{t}{\tau'_2}},$$

wobei $\tau'_2 = R_2(C_1 + C_2) = \tau_2\left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right)$ und A eine unbestimmte Konstante sind. Zur Bestimmung der letzteren können wir die Tatsache benutzen, daß im Moment des Einschaltens der Spannung V die Ladung q durch die „momentane" Kapazität $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ (entsprechend dem momentanen Kompressionsmodul $K_1 + K_2$) bestimmt wird. Es gilt folglich

$$C_1 V + A = q_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} V,$$

daher ist

$$A = -\frac{C_1^2 V}{C_1 + C_2}$$

und schließlich

$$q = C_1 V\left[1 - \frac{C_1}{C_1 + C_2} e^{-\frac{t}{\tau'_2}}\right]$$

oder

$$q = q_0 + q',$$

wobei $q_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} V$ die Anfangsladung des Systems im Zeitpunkt des Einschaltens der Spannung und $q' = \frac{C_1^2}{C_1 + C_2} V \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right)$ die Zusatz- oder „Relaxations"-Ladung ist, die das System im Laufe der Zeit erlangt. Für $t = \infty$ wird die Gesamtladung q gleich dem statischen Wert $C_1 V$. Es ist zu beachten, daß sich die zugehörige „effektive" Relaxationszeit τ_2' um den Faktor $1 + \frac{C_1}{C_2}$ von der Eigenrelaxationszeit $\tau_2 = R_2 C_2$ unterscheidet.

Analog setzt sich die Kompression eines Körpers, die durch einen plötzlich angelegten Druck konstanter Größe Δp hervorgerufen wird, aus einer momentanen Kompression $s_0 = -\frac{\Delta p}{K_1 + K_2}$ und einer Zusatz- oder Relaxationskompression

$$s' = -\frac{\Delta p}{K_1\left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right)}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right)$$

mit dem „Relaxations"-Kompressionsmodul

$$K' = K_1\left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right)$$

und der effektiven Relaxationszeit

$$\tau_2' = \tau_2\left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right) = \mu_2\left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}\right)$$

zusammen. Wir bemerken, daß der momentane Kompressionsmodul $K_1 + K_2 = K_\infty$ den geometrischen Teil der betrachteten Deformation, d. h. das Anwachsen des Druckes bei Annäherung der Teilchen ohne Veränderung der Struktur des Körpers, charakterisiert. Der Strukturanteil der Deformation kann durch den Relaxationsmodul K' gekennzeichnet werden. In Übereinstimmung hiermit ist die Gesamtkompression $-s$, die sich (für $t = \infty$) unter dem Einfluß des Druckes Δp herausbildet, gleich der Summe der geometrischen Kompression $\frac{1}{K_1 + K_2} \Delta p$ und der strukturellen Kompression $\frac{\Delta p}{K'}$. Die Größe $K'' = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}$, die die effektive Relaxationszeit τ_2' bestimmt, besitzt keinen unmittelbaren physikalischen Sinn.

Die Zeitabhängigkeit der Deformation s ist in Abb. 31 für den Fall eines konstanten Druckes, der zum Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich angelegt und zum Zeitpunkt $t = t_1 \gg \tau_2'$ wieder aufgehoben wird, graphisch dargestellt. Hierbei verkleinert sich s plötzlich um die Größe s_0, wonach die „Restdeformation" allmählich nach der Formel

$$s' = s_0' e^{-\frac{t}{\tau_2'}}$$

gegen Null abfällt.

Diese Ergebnisse können experimentell nur in den Fällen nachgeprüft werden, in denen die Relaxationszeit τ_2 oder τ_2' hinreichend groß ist (von der Größenordnung einer Sekunde oder größer). Diese Bedingung ist bei amorphen Körpern in der Nähe der sogenannten „Erweichungstemperatur", bei und unterhalb derer sie eine sehr große Zähigkeit erlangen (von der Größenordnung 10^{13} Poise), erfüllt. Bis vor kurzem wurde angenommen, daß diese Vergrößerung der Zähigkeit eines amorphen Körpers, d. h. einer „unterkühlten" Flüssigkeit, bei weiterer Unterkühlung derselben bei einer ganz bestimmten Temperatur T_g oder jedenfalls in einem sehr schmalen Temperaturintervall mehr oder weniger plötzlich erfolgt und von einer schroffen Änderung anderer Eigenschaften begleitet wird: einer Verringerung der Kompressibilität, des Wärmeausdehnungskoeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit usw. Untersuchungen, die in den letzten Jahren insbesondere von P. P. KOBEKO und seinen Mitarbeitern (A. P. ALEXANDROW, E. W. KUWSCHINSKI, N. SCHISCHKIN, GUREWITSCH u. a.)[1]) durchgeführt wurden, zeigten jedoch, daß in den Eigenschaften der Körper beim Überschreiten der Temperatur T_g kein Sprung auftritt und daß die mit der üblichen Versuchseinrichtung gefundenen Ergebnisse zu erklären sind durch das außerordentlich schnelle Anwachsen der Relaxationszeit von schwer zu messenden Werten in der Größenordnung eines kleinen Bruchteils einer Sekunde bis zu sehr großen Werten in der Größenordnung von Minuten, Stunden und sogar mehreren Tagen. Die „Erweichungstemperatur" kann als die Temperatur definiert werden, bei der die bei der Betrachtung der Kompressibilität des Körpers mit der Volumenzähigkeit zusammenhängende Relaxationszeit τ_2 ungefähr gleich 1 s ist. Einige Grade oberhalb dieser Temperatur ist τ_2 praktisch gleich Null (im Vergleich zu den Zeiten, die zur Ausführung der üblichen Messungen erforderlich sind). Wenige Grade unterhalb dieser Temperatur ist τ_2 praktisch unendlich. Somit erhalten wir bei Messung des Kompressionsmoduls des Körpers nach der statischen Methode oder der Methode mit elastischen Schwingungen von normaler Tonfrequenz etwas oberhalb der Erweichungstemperatur den *statischen* Modul K_1 (da wir die Entwicklung der Relaxations- oder Restdeformation nicht beobachten können) und etwas unterhalb derselben den *momentanen* Modul $K_1 + K_2$ (da die Restdeformation wegen ihres äußerst langsamen Entwicklungsprozesses nicht beobachtet wird). Sorgfältigere Versuche, die in einem hinreichend schmalen, den „Erweichungspunkt" enthaltenden Temperaturintervall durchgeführt wurden, beweisen, daß sich die Defor-

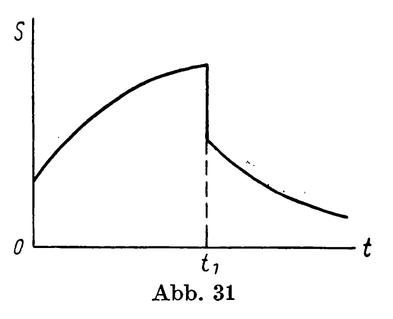


Abb. 31

[1]) P. P. KOBEKO u. Mitarb.; Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Phys. Serie **3**, 329, 1937 (П. П. Кобеко с сотр., Изв. АН. СССР, сер. Физ.); Acta Physicochimica USSR **6**, 225, 1937.

mation in beiden Fällen aus der momentanen und der Relaxationsdeformation — in Übereinstimmung mit der oben dargelegten Theorie — zusammensetzt.

Analoge Ergebnisse erhält man bei Messungen des Wärmeausdehnungskoeffizienten (dessen „statischer“ Wert bei $T > T_g$ größer als der „momentane“ für $T < T_g$ ist, da dieser Koeffizient dem Kompressionsmodul umgekehrt proportional ist), sowie auch bei Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Bor- oder Silikatgläsern, die Oxyde der Alkalimetalle enthalten (siehe Kapitel VIII, § 3).

Die Strukturkompressibilität amorpher Körper ist eine Eigenschaft, die untrennbar mit ihrer Volumenzähigkeit verknüpft ist. Es wäre daher zweckmäßig, sie in dem Begriff einer Volumen-„Zäh-Elastizität“ zu vereinigen.

Eine analoge „Zäh-Elastizität“ des gleichen strukturellen Ursprungs zeigt sich bei der Untersuchung der Schubverformung amorpher Körper, wenn ihre gewöhnliche Zähigkeit η so groß ist, daß sie sich praktisch zu irreversiblem zähen Fließen, wie es für die gewöhnlichen Flüssigkeiten charakteristisch ist, als unfähig erweisen. Die Untersuchungen von P. P. KOBEKO und Mitarbeitern zeigten, daß sich die gesamte Schubdeformation s, die durch plötzliches Anlegen einer konstanten Schubspannung P hervorgerufen wird, in diesem Falle zusammensetzt aus der „momentanen“, rein elastischen Deformation

$$s_0 = \frac{1}{G_\infty} P$$

und der „zäh-elastischen“ Deformation, die mit der Zeit nach einem Relaxationsgesetz der Form

$$s' = \frac{1}{G'} P \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

anwächst, d. h. nach dem gleichen Gesetz, wie der oben betrachtete Strukturanteil der Volumendeformation. Die rein elastische Deformation verschwindet augenblicklich, wenn die Spannung P zu wirken aufhört, während die zäh-elastische langsam nach dem Gesetz $s' = \text{const} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2'}}$ abfällt.

Dieser reversible Charakter des betrachteten zäh-elastischen Fließens unterscheidet es vom gewöhnlichen, irreversiblen Fließen, wie es bei den meisten Flüssigkeiten im normalen und im unterkühlten Zustand zu beobachten ist. Ebenso wie die Relaxationszeit τ_2' bei Erniedrigung der Temperatur außerordentlich schnell ansteigt, wird sie — genau wie im Falle der Volumendeformation — wenige Grade oberhalb der Temperatur T_g, für die die Relaxationszeit von der Größenordnung 1 s ist, praktisch Null (kleine Bruchteile einer Sekunde). Wenige Grade unterhalb derselben aber geht sie gegen Unendlich (d. h. sie nimmt Werte von Minuten, Stunden und Tagen an). Deshalb ist die Zähigkeit in beiden Fällen nicht zu bemerken; der betrachtete Körper verhält sich wie ein gewöhnlicher fester Körper mit dem Schubmodul $G_\infty = G_1 + G_2$ bei Temperaturen unterhalb T_g und mit dem

Schubmodul $G_0 = G_1$ bei Temperaturen oberhalb T_g. Hierbei ist der Relaxationsmodul gleich

$$G' = G_1 \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)$$

und die Relaxationszeit

$$\tau_2' = \tau_2 \left(1 + \frac{G_2}{G_1}\right) = \mu_2 \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}\right),$$

wobei μ_2 der Koeffizient der Strukturzähigkeit ($= G_2 \tau_2$) ist.

Die „reversible Liquidität" der amorphen Körper kann mit statischen Methoden nur in unmittelbarer Nähe der Temperatur T_g festgestellt werden. Wesentlich oberhalb von T_g kann ihr Vorhandensein mit Hilfe hinreichend schneller mechanischer Schwingungen festgestellt werden, unterhalb von T_g jedoch nur durch vielstündige oder sogar mehrjährige Untersuchungen.

Unter Verwendung der Methode mechanischer Schwingungen zeigte M. O. KORNFELD, daß die Relaxationszeit τ'_2 für Gummi bei Zimmertemperatur gleich 10^{-7} s ist. Bei einer Temperatur von $-60°$ ist sie bereits sehr merklich, in der Größenordnung einer Minute. Eine Besonderheit von Gummi (im Vergleich zu anderen amorphen Körpern) besteht darin, daß der Struktur- oder Relaxationsschubmodul G' gegenüber dem momentanen $G_1 + G_2$ sehr klein ist, d. h. mit anderen Worten: der statische Modul G_1 ist relativ zum „Deviationsmodul" G_2 sehr klein. Während der momentane Modul die gleiche Größenordnung wie bei den gewöhnlichen festen Körpern hat ($\approx 10^6$ kg/cm^2), ist der Gleichgewichtsmodul G_1 bei kleinen Deformationen nur gleich $10 \cdots 20$ kg/cm^2, d. h. um das Hunderttausendfache kleiner als $G_1 + G_2$ oder G_2. Diese Kleinheit von G_1 erklärt formal die riesigen elastischen Verformungen reversiblen Charakters, die Gummi bei nicht zu tiefen Temperaturen erreichen kann (wenn τ_2' von der Größenordnung 1 s und kleiner ist)[1]). Bei stärkerer Unterkühlung verschwindet diese eigenartige Elastizität des Gummis vollständig, genauer: sie wird infolge des praktisch unendlich großen Wertes von τ_2 nicht mehr beobachtbar.

Zur Frage nach den Ursachen für den kleinen Wert des strukturellen Schubmoduls von Gummi und ähnlichen, „gummiartigen" amorphen Stoffen kehren wir im § 7 des VIII. Kapitels zurück. Wir bemerken hier nur noch, daß sich Gummi außer durch diese besondere Kleinheit von G_1' durch nichts von den gewöhnlichen „glasartigen" amorphen Körpern unterscheidet, bei denen die beiden Moduln G_1 und G_2 von gleicher Größenordnung sind.

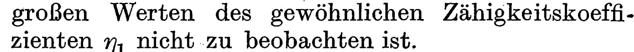
Eine quantitative Formulierung der dargelegten Ergebnisse über die Schub-Zähelastizität kann auf dieselben Gleichungen zurückgeführt werden wie im Falle der Volumen-Zähelastizität. Hierfür muß man die freie Energie F des Körpers als Funktion des Parameters s, der die Größe der Schubverformung bestimmt, und eines gewissen Strukturparameters η, der z. B. den Orientierungsgrad der Moleküle charakterisiert und dessen Gleichgewichtswert $\bar{\eta}(s)$ aus der Bedingung $F = \min$ bestimmt wird, betrachten.

---

[1]) Gemäß der Formel $G' = G_1(1 + G_1/G_2)$ wird der Relaxationsmodul hier praktisch gleich G_1^2/G_2, so daß $G_2 \approx G_1^2/G_1'$ gilt.

Auf diese Weise kommen wir zu denselben Gleichungen (18a) und (18b) wie im Falle der Volumendeformation, wobei der Deviationsmodul des Schubes G_2 eine stets positive Größe, nämlich gleich ba^2 (wobei $b > 0$), ist.

Die dargelegte Theorie berücksichtigt nicht, daß neben der reversiblen Liquidität, die von dem betrachteten Strukturmechanismus herrührt und nur begrenzt wirksam ist, alle amorphen Körper, wie „fest“ sie auch sein mögen, stets auch die gewöhnliche nichtreversible Liquidität besitzen, die nur wegen der geringen Geschwindigkeit der entsprechenden Prozesse bei großen Werten des gewöhnlichen Zähigkeitskoeffizienten η_1 nicht zu beobachten ist.



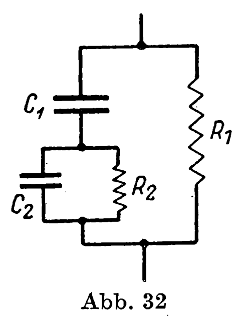


Abb. 32

Kehren wir zum elektrischen Analogon zurück, so können wir diese gewöhnliche Zähigkeit dadurch berücksichtigen, daß wir in einem Kreis $C_1 R_1$ (Parallelschaltung von Kapazität und Widerstand), der den Zusammenhang zwischen der Schubelastizität und der nichtreversiblen Liquidität nach der MAXWELLschen Theorie darstellt, in Reihe zur Kapazität C_1 einen Kreis $C_2 R_2$ des gleichen Typs so schalten, daß diese allgemeinere Schaltung für $\mu_1 = \infty$ auf die früher (Abb. 30) betrachtete führt. Wir erhalten so den in Abb. 32 dargestellten elektrischen Kreis. Der Zusammenhang zwischen der Elektrizitätsmenge Q, die durch diesen Kreis fließt, und der an ihn angelegten Spannung V ist durch die Formel

$$Q = q_0 + q, \quad V = R_1 \dot{q}_0 \tag{19}$$

gegeben, wo $\dot{q}_0$ die durch den Widerstand R_1 fließende Stromstärke ist und q mit V durch die früheren Beziehungen

$$q = C_1 V_1, \quad \dot{q} = C_2 \dot{V}_2 + \frac{V_2}{R_2}, \quad V_1 + V_2 = V \tag{19a}$$

verbunden ist, die dem Schema der Abb. 30 entsprechen; dies ergibt

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) \ddot{Q} + \frac{\dot{Q}}{R_2 C_1} = C_2 \ddot{V} + \left[\frac{1}{R_1}\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) + \frac{1}{R_2}\right] \dot{V} + \frac{V}{C_1 R_1 R_2}. \tag{19b}$$

Diese Gleichung bestimmt die Bewegung eines zäh-elastischen Körpers bei Vorhandensein der irreversiblen und der reversiblen Liquidität, wenn wir in dieser Gleichung unter Q die Schubdeformation und unter V die angelegte Schubspannung sowie unter $1/C_1$ und $1/C_2$ die Schubmoduln verstehen und unter R_1 und R_2 die Zähigkeitskoeffizienten. Insbesondere führt die Gleichung (19b) im Falle einer konstanten Spannung ($V = \text{const}$) auf die Relation

$$\dot{Q} = \frac{V}{R_1}$$

und bestimmt das gewöhnliche irreversible Fließen.

In der letzten Zeit erhielten und untersuchten P. A. REHBINDER und Mitarbeiter (bisher jedoch nur unvollständig) verschiedene gallertartige Flüssigkeiten, die eine Struktur besitzen (Naphtene mit verschiedenen Beimischungen), die bei relativ großer Liquidität gewöhnlicher (irreversibler)

Art eine eigenartige Elastizität des gleichen Typs wie Gummi, wenn auch wesentlich schwächer, zeigen. Diese „hochelastischen“ Flüssigkeiten können offensichtlich, ebenso wie Gummi, charakterisiert werden durch einen kleinen statischen Modul G_1 (oder Relaxationsmodul G') zugleich mit einem verhältnismäßig kleinen gewöhnlichen Zähigkeitskoeffizienten μ_1.

Diese Beziehung zwischen G_1 und μ_1 entspricht vollständig der Formel $\mu_1/G_1 = \tau_1$ der MAXWELLschen Theorie unter der Voraussetzung, daß die durch die Formel bestimmte Relaxationszeit den gleichen Sinn behält wie ohne die komplizierenden strukturellen Effekte[1]). Tatsächlich führen diese Komplikationen dazu, daß die effektive Relaxationszeit, die bei diesem oder jenem Prozeß auftritt, vom Charakter dieses Prozesses abhängt, ähnlich wie dies bei dem oben betrachteten Spezialfall $\mu_1 = \infty$ der Fall war (hierbei ist die Relaxationszeit für harmonische Schwingungen gleich $\tau_2 = \frac{\mu_2}{G_2}$ und gleich $\tau_2' = \mu_2\left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}\right)$ für reversibles Fließen, das durch eine plötzlich angelegte Kraft hervorgerufen wird). Im allgemeinen Fall verliert der Begriff der Relaxationszeit seinen eigentlichen Sinn; er kann nur bei einer näherungsweisen Betrachtung der entsprechenden Prozesse benutzt werden.

Dieses Problem wurde bisher nicht systematisch experimentell untersucht. Die Versuche von KOBEKO und Mitarbeitern bezogen sich stets auf den praktisch festen amorphen Körper ($\mu_1 \approx \infty$) mit stark ausgeprägtem Relaxationscharakter der reversiblen Verformung und folglich mit einem ganz bestimmten Wert der Relaxationszeit τ_2'[2]). Die Temperaturabhängigkeit dieser Zeit wird nur im Falle relativ hoher Temperaturen, die wesentlich größer als die „Erweichungstemperatur“ T_g sind (bei der, wie bereits oben bemerkt wurde, τ_2 die Größenordnung von 1 s besitzt), durch die bekannte Formel

$$\tau_2 = \text{const} \cdot e^{\frac{U}{kT}}$$

beschrieben. Das Anwachsen von τ_2 wird bei weiterer Abkühlung immer steiler und kann durch die vorstehende Formel dargestellt werden, wenn die Aktivierungsenergie U als eine Funktion der Temperatur von der Form $U_0 e^{\frac{W}{kT}}$ betrachtet wird, wobei U_0 und W Konstanten sind (Formel von WATERTON). In Abb. 33 ist die Abhängigkeit des $\ln \tau_2$ von der Temperatur dargestellt, wie sie von N. SCHISCHKIN für Glyzerin ermittelt wurde[3]).

---

[1]) Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei Gummi der Koeffizient μ_1 außerordentlich groß ist, obwohl der Modul G_1 klein ist.

[2]) Der Unterschied zwischen den Zeiten τ_2 und τ_2' ist ebenfalls bis heute noch nicht experimentell nachgeprüft worden.

[3]) Dissertation, Kasan 1942. Es ist zu bemerken, daß SCHISCHKIN nicht die mechanischen, sondern die elektrischen Eigenschaften des Glyzerins, nämlich seine elektrische Leitfähigkeit, als Funktion der Temperatur gemessen hat. Siehe hierüber Ausführlicheres im Kapitel VIII, § 3. [Im Original ist die Abszissenachse der Abb 33 fälschlich mit 1000/T bezeichnet. (Die Red. d. dtsch. Ausg.)]

Der Grenzwert von τ, den man durch Extrapolation dieser Abhängigkeit für $T \to \infty$, d. h. für $1/T \to 0$ erhält, ist gleich $3 \cdot 10^{-12}$ s, d. h. er besitzt die gleiche Größenordnung wie die Dauer der Moleküleigenschwingungen τ_0, wie es die im Anfang dieses Kapitels dargelegte theoretische Formel $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ für $U = U_0 = \text{const}$ forderte.

Abb. 33

Das Anwachsen von U mit abnehmender Temperatur erklärt sich durch die von der Temperaturabnahme herrührende Strukturänderung.

Charakterisieren wir die Struktur durch den Parameter η (im Sinne eines Ordnungsgrades), so müssen wir offensichtlich die Aktivierungsenergie U als eine Funktion von η und folglich auch als eine Funktion von T betrachten, die durch die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichtswertes $\eta = \bar{\eta}(T)$ bestimmt wird.

Wir bemerken, daß unter diesen Bedingungen die Relaxationszeit ihren Sinn im Bereich niedriger Temperaturen nur für den Grenzfall kleiner Abweichungen vom Gleichgewichtszustand behält. Setzen wir nämlich $\eta - \bar{\eta} = \xi$, so gilt $U(\eta) - U(\bar{\eta}) = \left(\frac{dU}{d\eta}\right)_{\bar{\eta}} \cdot \xi$, und nach der Formel $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ erhalten wir also $\tau = \bar{\tau} e^{\frac{\alpha\xi}{kT}}$, wobei $\bar{\tau} = \tau_0 e^{\frac{U(\bar{\eta})}{kT}}$ der „Gleichgewichtswert" von τ für $\xi \to 0$ ist und $\alpha = \left(\frac{dU}{d\eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$. Würde die Gleichung $\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\xi$, die den Verlauf des Relaxationsprozesses für unendlich kleine Abweichungen ξ bestimmt, auch für endliche Werte von ξ gelten, so wäre

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\bar{\tau}_2} e^{-\frac{\alpha\xi}{kT}} \xi,$$

d. h.

$$-\frac{t}{\bar{\tau}_2} = \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{e^{\beta\xi}}{\xi} d\xi,$$

wobei ξ_0 der Anfangswert von ξ zum Zeitpunkt $t = 0$ und $\beta = \frac{\alpha}{kT}$ ist. Für hinreichend kleine Werte von ξ_0 können wir in erster Näherung $e^{\beta\xi} = 1 + \beta\xi$ setzen, was

$$\xi = \xi_0 e^{\beta(\xi_0 - \xi) - \frac{t}{\bar{\tau}_2}}$$

liefert.

Somit behält die zeitliche Abnahme von ξ nur in nullter Näherung Relaxationscharakter, der durch den „Gleichgewichtswert" $\bar{\tau}_2$ der Relaxationszeit als Funktion der Temperatur bestimmt wird.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß sich der Körper im anderen Grenzfalle, nämlich bei erheblichen Abweichungen vom Gleichgewicht, die durch eine plötzliche starke Abkühlung verursacht wurden, im Zustand eines „Quasigleichgewichtes" (metastabiler oder „gehärteter", Zustand) befinden kann, bei dem der Strukturparameter η für eine praktisch unbegrenzte Zeitdauer seinen Anfangswert η_0 beibehält. Unter diesen Bedingungen behält die Aktivierungsenergie U' bei den verschiedenen Prozessen, die im Körper vor sich gehen können, ohne seine Struktur zu verändern, wie z. B. das gewöhnliche (irreversible) zähe Fließen oder der Durchgang eines elektrischen Stromes, der (wie in den Versuchen von SCHISCHKIN) von Ionen getragen wird, dauernd den Wert, der der ursprünglichen, „gehärteten" Struktur entspricht. Die Relaxationszeit τ_1, die die gewöhnliche Zähigkeit μ_1 bestimmt, behält unter diesen Bedingungen die übliche Temperaturabhängigkeit $\tau_1 = \tau_{10} e^{\frac{U_1}{kT}}$ bei, die einer Geraden in der Darstellung ($\ln \tau_1$, $1/T$) entspricht. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen über das zähe Fließen und die elektrische Leitfähigkeit stark unterkühlter amorpher Körper im „gehärteten" Zustand. Wenn sich der unterkühlte Körper (durch außerordentlich langsame Temperaturerniedrigung) dabei im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts befindet, dann erhält man für die betrachtete Relaxationszeit einen völlig anderen Temperaturgang, der durch die Formel $\bar{\tau}_1 = \tau_1 \cdot e^{\frac{U_1(\bar{\eta})}{kT}}$ ausgedrückt wird und graphisch durch eine Kurve der gleichen Art wie im Falle von τ_2 darstellbar ist.

In der Abb. 33 geben die punktierten Geraden die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit (oder des dieser proportionalen elektrischen Widerstandes) in dem „gehärteten" Zustand an, der der Struktur entspricht, die bei der Ausgangstemperatur im Gleichgewicht ist. Die Neigung dieser verschiedenen Geraden wächst mit sinkender „Härtungstemperatur" [wegen des Anwachsens des zugehörigen Ausgangswertes von U_1 ($\bar{\eta}$)], bleibt aber wesentlich kleiner als die Neigung der Tangente an die Gleichgewichtskurve im Ausgangspunkt.

§ 6. Thermische Theorie zäh-elastischer Gase und Flüssigkeiten (nach KNESER)

Die oben dargelegte Theorie des Ursprungs der Volumenzähigkeit von Flüssigkeiten ist in den Grundzügen der Theorie von L. I. MANDELSTAM und M. A. LEONTOWITSCH[1]) ähnlich und unterscheidet sich von dieser nur in methodischer Hinsicht.

Vom formalen Standpunkt ist sie völlig identisch mit der Theorie der anomalen Volumenzähigkeit von Gasen, die von EINSTEIN[2]) im Jahre 1919 vor-

[1]) L. I. MANDELSTAM u. M. A. LEONTOWITSCH, J. exp. theor. Phys. (Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, ЖЭТФ) 7, 438, 1937.

[2]) A. EINSTEIN, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss. 380, 1920.

geschlagen und unter etwas anderen physikalischen Voraussetzungen von KNESER[1]) begründet wurde, der unlängst versuchte, sie auf flüssige Körper auszudehnen.

EINSTEIN ging von einer Betrachtung der Dichteschwankungen eines zweiatomigen Gases aus, das sich auf so hoher Temperatur befindet, daß ein Teil seiner Moleküle in einzelne Atome dissoziiert ist. Bei Schwingungen im Tonfrequenzbereich, für die man die Bedingung adiabatischer Vorgänge als erfüllt betrachten kann, hält der Dissoziationsgrad, der bei thermodynamischem Gleichgewicht eine bestimmte Funktion der Temperatur ist, mit den Temperaturschwankungen nicht Schritt. Dies führt bei einer Berechnung der Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur und von der Anzahl der Moleküle und Atome in der Volumeneinheit auf eine Gleichung der Form (17a), wobei der Parameter ξ die Abweichung des Dissoziationsgrades von seinem Wert bei thermodynamischem Gleichgewicht angibt.

Für ein zweiatomiges Gas kann man, bei nicht zu hoher Temperatur T, die Dissoziation und die mit ihr zusammenhängende Volumenzähigkeit vernachlässigen. Wie KNESER zeigte, kann hier jedoch die ungleichmäßige Verteilung der Energie auf die „äußere" und „innere" Bewegung der Moleküle eine analoge Rolle spielen. Hierbei verstehen wir unter „äußerer" Bewegung die Translations- und Rotationsbewegung (sofern das Gleichgewicht zwischen ihnen auch bei den schnellsten Schwingungen, die sich in gasförmigen Körpern ausbreiten können, nicht gestört wird) und unter „innerer" Bewegung die Schwingungsbewegung der Atome gegeneinander. Unter den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts kann eine Änderung der (spezifischen) Energie E um die Größe dE, die mit einer Temperaturerhöhung des Gases um dT verbunden ist, in Form einer Summe von $dE_e = c_e dT$ und $dE_i = c_i dT$ dargestellt werden, wobei c_e der Anteil der spezifischen Wärme des Gases ist, der zu den äußeren Freiheitsgraden gehört, während c_i sich auf die inneren bezieht ($c_e + c_i = c$ ist der Gesamtwert der spezifischen Wärme).

Da ein Energieaustausch zwischen den inneren und den äußeren Freiheitsgraden eine gewisse Zeit erfordert, ist bei sehr schnellen Dichteschwingungen das Gleichgewicht der Verteilung von dE auf dE_e und dE_i gestört. Diese Störung kann aufgefaßt werden als das Ergebnis einer Verletzung der Bedingung gleicher „äußerer" Temperatur T_e des Gases, die durch die mittlere, auf einen Freiheitsgrad der Translationsbewegung entfallende Energie ($\frac{1}{2} \cdot k T_e$) bestimmt wird, und „innerer" Temperatur T_i, die die Energie der innermolekularen Schwingungen charakterisiert. Die Differenz $T_e - T_i$ spielt in der Theorie von KNESER die Rolle des Parameters ξ.

Zur Anwendung auf einen beliebigen (gasförmigen, flüssigen oder festen) Körper kann diese Theorie in der folgenden Weise dargestellt werden:

Wir bezeichnen die mittlere (normale) Temperatur des Körpers mit T_0 $(= T_{e_0} = T_{i_0})$ und die Differenzen $T_e - T_0$ und $T_i - T_0$ mit ΔT_e und ΔT_i. Die Abhängigkeit des Druckes vom Volumen unter Berücksichtigung

[1]) H. O. KNESER u. V. O. KNUDSEN, Ann. Phys. 21, 682, 1934/35.

der zugehörigen Temperaturänderung wird dann durch die Formel

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T$$

ausgedrückt, wobei die Beziehung zwischen ΔV und ΔT aus der Bedingung folgt, daß die Vorgänge adiabatisch vor sich gehen:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T = 0$$

Hier ist $S = -\partial F/\partial T$ die spezifische Entropie des Körpers (oder des betrachteten Teiles desselben). Es ist zu beachten, daß $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ist (wegen der allgemeinen Beziehung $dF = -S dT - p dV$) und $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c}{T}$ gilt, wobei $c = c_v$ die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen ist. Wir können die vorige Beziehung daher in folgender Form umschreiben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta V + \frac{c}{T} \cdot \Delta T = 0,$$

woraus folgt:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = -\frac{T}{c} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

und deshalb

$$\Delta p = \left[\frac{\partial p}{\partial V} - \frac{T}{c} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\right] \cdot \Delta V$$

gilt.

Betrachten wir andererseits V als Funktion von p und T, so erhalten wir aus der Bedingung $dV = 0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot dT = 0,$$

d. h.

$$-\frac{1}{K_0} \cdot dp + \alpha \cdot dT = 0$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = K_0 \cdot \alpha, \tag{20}$$

wobei α der Wärmeausdehnungskoeffizient und K_0 der isotherme Kompressionsmodul $-V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ ist. Somit ist

$$\Delta p = -K_1 \cdot s,$$

wobei

$$K_1 = K_0 \cdot \left(1 + \frac{V_0 \cdot K_0 \cdot \alpha^2 \cdot T}{c}\right) \tag{20a}$$

der adiabatische Kompressionsmodul ist. Für ein ideales Gas ist $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{V_0 p} = \frac{1}{T}$ und $K_0 = p$, so daß $\frac{V_0 K_0 \alpha^2 T}{c} = \frac{R}{c}$ und $K_1 = K_0 \frac{c + R}{c}$

wird, wo $c + R$ die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck darstellt. Ein analoges Ergebnis erhält man auch im allgemeinen Falle, da die spezifische Wärme bei konstantem Druck gleich

$$c_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

ist, so daß

$$c_p - c_v = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = V_0 \cdot K_0 \cdot \alpha^2 \cdot T$$

gilt, woraus

$$K_1 = K_0 \cdot \frac{c_p}{c_v} \qquad (c_v = c) \tag{20b}$$

folgt.

Gehen wir nun von den thermodynamischen Gleichgewichtszuständen zu Zuständen über, die keinem Gleichgewicht entsprechen, so haben wir anstelle der einen Temperatur T die beiden Temperaturen T_e und T_i einzuführen. Hierbei muß der Druck (bei gegebenem Volumen) jetzt die gleiche Funktion von T_e sein, wie früher von T, so daß die Ausgangsgleichung für Δp durch die folgende zu ersetzen ist:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_e} \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T_e}\right)_V \cdot \Delta T_e$$

oder, gemäß (20),

$$\Delta p = - K_0 \cdot s + K_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T_e. \tag{21}$$

In der Bedingung für adiabatisches Verhalten ist das Produkt $c \cdot \Delta T$ durch die Summe $c_e \cdot \Delta T_e + c_i \cdot \Delta T_i$ zu ersetzen. Somit nimmt diese Bedingung die Form

$$c_e \cdot \Delta T_e + c_i \cdot \Delta T_i + V_0 \cdot K_0 \cdot \alpha \cdot T_0 \cdot s = 0$$

an oder, wenn wir den Parameter $\xi = \Delta T_i - \Delta T_e$ einführen:

$$c \cdot \Delta T_e + c_i \cdot \xi + V_0 \cdot K_0 \cdot \alpha \cdot T_0 \cdot s = 0 \tag{21a}$$

Die Zeitabhängigkeit dieses Parameters wird durch die Gleichung

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\tau_2} \cdot \xi + f$$

bestimmt, wobei τ_2 die Relaxationszeit für den Prozeß der Wiederherstellung der Gleichgewichtsverteilung der Energie auf die inneren und äußeren Freiheitsgrade bedeutet und das Zusatzglied f gleich dem Grenzwert von $d\xi/dt$ für $\tau_2 \to \infty$ ist. Da in diesem Falle $\Delta T_i = 0$, d. h. $\xi = - \Delta T_e$ ist, erhalten wir nach (21) für den Grenzfall

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{d}{dt} \Delta T_e = \frac{V_0 \cdot K_0 \cdot \alpha \cdot T_0}{c_e} \cdot \frac{ds}{dt}.$$

Somit ist allgemein

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\cdot\xi + \frac{V_0\cdot K_0\cdot\alpha\cdot T_0}{c_e}\cdot\frac{ds}{dt}. \tag{22}$$

Andererseits erhalten wir durch Einsetzen des Wertes von ΔT_e aus (21a) in (21):

$$\Delta p = -K_0\cdot\left(1+\frac{V_0\cdot K_0\cdot\alpha^2\cdot T_0}{c}\right)\cdot s - \frac{K_0\cdot\alpha\cdot c_i}{c}\cdot\xi$$

oder

$$\Delta p = -K_1\cdot s - \frac{K_0\cdot\alpha\cdot c_i}{c}\cdot\xi, \tag{22a}$$

wobei K_1 gemäß (20a) der adiabatische Kompressionsmodul ist. Die Gleichungen (22) und (22a) sind mit den Gleichungen (16a) und (17a) identisch, wenn wir in den letzteren

$$a = \frac{V_0\cdot K_0\cdot\alpha\cdot T_0}{c_e} \quad\text{und}\quad a\cdot b = \frac{K_0\cdot\alpha\cdot c_i}{c}$$

setzen.

Somit entsprechen dem betrachteten Mechanismus folgende Werte des zusätzlichen Volumenkompressionsmoduls und des Zähigkeitskoeffizienten:

$$K_2 = V_0 K_0^2 \alpha^2 T_0 \frac{c_i}{c\,c_e}$$

und

$$\mu_2 = K_2\tau_2.$$

Die Frage, welcher der beiden von uns betrachteten Mechanismen die wesentlichere Bedeutung besitzt, kann nur durch eine Gegenüberstellung der Werte für den „strukturellen" Elastizitätsmodul K_2 oder für die strukturelle Zähigkeit μ_2, die sich nach beiden Verfahren ergeben, geklärt werden.

Für K_2 gilt im Falle des thermischen Mechanismus nach KNESER gemäß Formel (20a),

$$K_2 = (K_1 - K_0)\,\frac{c_i}{c_e},$$

wobei K_0 der isotherme und K_1 der adiabatische Kompressionsmodul sind, oder

$$K_2 = K_0\,\frac{c_p - c_v}{c_v}\,\frac{c_i}{c_e}.$$

§ 7. Verallgemeinerung der Gleichungen der Elastizitätstheorie für amorphe Körper unter Berücksichtigung der Zähigkeitseffekte

In der klassischen Hydrodynamik, die durch die NAVIER-STOKESschen Gleichungen ausgedrückt wird, werden weder die MAXWELLsche elastische Relaxation bei Schub, noch die Volumenzähigkeit berücksichtigt, obwohl letztere prinzipiell schon von STOKES eingeführt wurde. Andererseits wird in der klassischen Elastizitätstheorie der amorphen Festkörper weder die Schub- noch die Volumenzähigkeit berücksichtigt.

Nachdem wir festgestellt haben, daß zwischen Flüssigkeiten und amorphen festen Körpern nur ein quantitativer Unterschied besteht, der durch die

Größe der Relaxationszeit charakterisiert wird, kommen wir notwendig zur Frage der Aufstellung verallgemeinerter Bewegungsgleichungen für die realen „fest-flüssigen" Körper, die sowohl die elastischen, als auch die zähen Eigenschaften der letzteren berücksichtigen.

Die Notwendigkeit einer Revision der klassischen Hydrodynamik und Elastizitätstheorie im Sinn ihrer Vereinigung zu einer einzigen allgemeineren Theorie geht unmittelbar aus der Stetigkeit des Überganges aus dem flüssigen in den festen Zustand in den Fällen hervor, in denen dieser Prozeß nicht mit einer Kristallisation verbunden ist.

Hieraus folgt z. B., entgegen einer allgemein verbreiteten Vorstellung, daß sich nicht nur in festen Körpern, sondern auch in Flüssigkeiten neben den Longitudinalschwingungen auch Transversalschwingungen ausbreiten können. Die Tatsache, daß für die meisten Flüssigkeiten eine Ausbreitung von Transversalschwingungen experimentell nicht beobachtet wurde, ist dadurch zu erklären, daß die Relaxationszeit τ_1 dieser nur wenig zähen Flüssigkeiten klein ist im Vergleich zu den verwendeten Schwingungsdauern. Unter solchen Bedingungen müssen diese Schwingungen außerordentlich schnell abklingen.

Auf den ersten Blick mag es scheinen, als müßten die Schwingungen um so schneller abklingen, je größer die Zähigkeit des Körpers ist. Tatsächlich besteht eine solche Beziehung zwischen dem Abklingen und derZähigkeit bei den Longitudinalschwingungen. Bei den Transversalschwingungen aber ist das Abklingen nicht direkt, sondern umgekehrt proportional zur Zähigkeit (siehe unten). Diese Tatsache kann anschaulich gemacht werden durch die oben betrachteten Beziehungen zwischen den OHMschen Verlusten und der Größe des Widerstandes bei Reihen- und Parallelschaltung von Kapazität und Widerstand.

Zur quantitativen Lösung der Frage des Abklingens von longitudinalen und transversalen Schwingungen in „fest-flüssigen" amorphen Körpern wollen wir von den Gleichungen der allgemeinen Elastizitätstheorie ausgehen, die wir jedoch zunächst derart verallgemeinern wollen, daß die verschiedenen Zähigkeitseffekte, von denen oben gesprochen wurde, berücksichtigt werden.

Die Bewegungsgleichungen eines kontinuierlichen materiellen Mediums können im Falle kleiner Auslenkungen seiner Teilchen in folgender allgemeiner Form ausgedrückt werden:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{n=1}^{3} \frac{\partial f_{in}}{\partial x_n} \quad (i = 1, 2, 3). \tag{23}$$

Hier bedeuten: ϱ die Dichte des Mediums, $u_i(x_1, x_2, x_3, t)$ die (makroskopischen) Komponenten der Verschiebung seiner Teilchen aus der Ausgangslage, die durch die Koordinaten x_1, x_2, x_3 bestimmt ist und f_{in} die Komponenten des Spannungstensors.

Im Falle idealisierter fester Körper (die keine Liquidität und keine Zähigkeit besitzen) sind diese Komponenten mit denen des Dehnungstensors

$$s_{in} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_i}\right)$$

durch eine lineare Beziehung der Form

$$f_{in} = \delta_{in} L s + 2 M s_{in} \tag{24}$$

verknüpft, wobei $s = s_{11} + s_{22} + s_{33} = \operatorname{div} \mathfrak{u}$ die relative Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V_0}$ ist, $\delta_{in} = 1$ für $i = n$ und $\delta_{in} = 0$ für $i \neq n$ ist und wo L und M zwei Koeffizienten sind, die die elastischen Eigenschaften des Körpers charakterisieren [die sogenannten „LAMÉschen Konstanten", die in der Regel mit den Buchstaben λ und μ bezeichnet werden; M ist nichts anderes als der gewöhnliche Schubmodul G].

Beim Einsetzen des Ausdruckes (24) in die Gleichungen (23) nehmen die letzteren folgende Form an:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = L \frac{\partial s}{\partial x_i} + M \sum_{n=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 u_n}{\partial x_i \partial x_n} \right) = (L + M) \frac{\partial s}{\partial x_i} + M \nabla^2 u_i$$

oder in Vektorschreibweise

$$\varrho \frac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial t^2} = (L + M) \nabla s + M \nabla^2 \mathfrak{u} . \tag{25}$$

Bilden wir von beiden Seiten dieser Gleichung die Divergenz und berücksichtigen wir dabei, daß $\operatorname{div} \mathfrak{u} = s$ ist, so erhalten wir die Gleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = E \nabla^2 s , \tag{25a}$$

die die Ausbreitung von Verdichtungs- und Verdünnungswellen mit der Geschwindigkeit

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}$$

beschreibt; $E = L + 2M$ ist der YOUNGsche Elastizitätsmodul.

Bei Schubschwingungen, bei denen sich die Dichte des Körpers nicht ändert, ist $s = 0$ und die Gleichung (25) geht in die Gleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial t^2} = M \nabla^2 \mathfrak{u} \tag{25b}$$

über, die die Ausbreitung von Transversalschwingungen mit der Geschwindigkeit

$$v_t = \sqrt{\frac{M}{\varrho}}$$

beschreibt.

Wir betrachten nun, in welcher Weise diese Gleichungen zu verallgemeinern sind, um bei den realen amorphen Körpern, die „fest" genannt werden, das Vorhandensein einer Liquidität zu berücksichtigen, wie sie im allgemeinen nur den Flüssigkeiten zugeschrieben wird und die sich darin äußert, daß neben den elastischen Spannungen, die durch die Verformungsgrößen s_{in} bestimmt

werden, zähe Spannungen auftreten, die von der Änderungsgeschwindigkeit dieser Verformungen abhängen:

$$\dot{s}_{in} = \frac{ds_{in}}{dt} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_n} + \frac{\partial v_n}{\partial x_i}\right),$$

gemäß der MAXWELLschen Theorie.

Vom rein formalen Standpunkt aus erhält man die einfachste sinnvolle Verallgemeinerung der Gleichungen, indem man zur rechten Seite von (24) den analogen Ausdruck

$$\delta_{in}\,\lambda\dot{s} + 2\,\eta_1\,\dot{s}_{in}$$

hinzufügt; dieser Ausdruck erfüllt die Forderungen der Linearität und Invarianz (gegenüber beliebigen Drehungen des Koordinatensystems).

Man überzeugt sich jedoch leicht davon, daß ein derartiges additives Zufügen nur für die ersten Glieder beider Ausdrücke sinnvoll ist, wo es auf eine Kombination der Volumenelastizität Ls mit der Volumenzähigkeit $\lambda\dot{s}$ nach dem Schema einer Reihenschaltung einer elektrischen Kapazität und eines Widerstandes führt. Die Kombination der Schubelastizität $2G_1 s_{in}$ und der Schubzähigkeit $2\eta_1 \dot{s}_{in}$ nach dem gleichen Schema entspricht jedoch nicht der durch die MAXWELLsche Theorie beschriebenen gewöhnlichen Liquidität, sondern einer „reversiblen Liquidität", die wir bis auf weiteres beiseite lassen; man müßte dies durch eine Kombination der beiden Elemente nach dem Schema einer Parallelschaltung ersetzen.

Bei der üblichen Behandlung der Flüssigkeiten als Körper, die keine Schubelastizität und keine Volumenzähigkeit besitzen, vereinfacht sich die Situation und die Beziehung zwischen dem Spannungstensor f_{in} und den Tensoren s_{in} und $\dot{s}_{in}$ wird

$$f_{in} = \delta_{in} L s + 2\,\eta\,\dot{s}_{in}. \tag{26}$$

Beim Einsetzen dieser Ausdrücke in die Gleichungen (25) nehmen letztere die Form

$$\varrho\,\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = L\,\frac{\partial s}{\partial x_i} + \eta \sum_n \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 v_n}{\partial x_i\,\partial x_n}\right)$$

an, d. h. vektoriell

$$\varrho\,\frac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial t^2} = \nabla(Ls + \eta\,\dot{s}) + \eta\,\nabla^2 \mathfrak{v}, \tag{26a}$$

wobei $\mathfrak{v} = \partial\mathfrak{u}/\partial t$ und $\dot{s} = \operatorname{div}\mathfrak{v}$ ist.

Hieraus ist ersichtlich, daß bei einer Kombination der Volumenelastizität mit der Schubzähigkeit nach Formel (26) diese Zähigkeit in den Bewegungsgleichungen (26a) nicht nur als Schub-, sondern auch als Volumenzähigkeit auftritt[1]). Um die Volumendeformation von den Relaxationseffekten zu befreien, die mit der Schubelastizität zusammenhängen, müßten wir in Formel (26) das erste Glied durch $\delta_{in}\,(Ls - \eta\dot{s})$ ersetzen.

---

[1]) Dies ist dadurch zu erklären, daß gemäß Formel (26) die Normalspannungen f_{ii} neben den Elastizitätsgliedern Ls auch Zähigkeitsglieder $2\eta\dot{s}_{ii}$ enthalten.

Setzen wir
$$f_{in} = \delta_{in}(Ls + \theta\dot{s}) + 2\eta\dot{s}_{in}, \tag{27}$$
so erhalten wir anstelle von (26a) die Gleichung
$$\varrho\frac{\partial^2\mathfrak{u}}{\partial t^2} = \nabla[Ls + (\theta + \eta)\dot{s}] + \eta\nabla^2\mathfrak{v}\,. \tag{27a}$$

Den Koeffizienten θ bestimmt man in der Regel aus der (bereits von STOKES formulierten) Bedingung, daß bei einer reinen Volumendeformation, wie sie durch die Relationen
$$s_{11} = s_{22} = s_{33} = \frac{1}{3}s$$
und $s_{in} = 0$ für $i \neq n$ charakterisiert werden kann, die Zähigkeitsspannungen (die hier die Hauptkomponenten des Tensors f_{in} sind) Null werden. Wir bemerken, daß im betrachteten Falle gilt:
$$f_{11} = f_{22} = f_{33} = Ls + \theta\dot{s} + \frac{2}{3}\eta\dot{s} = Ls + \left(\theta + \frac{2}{3}\eta\right)\dot{s}$$
und sehen somit, daß die genannte Bedingung auf die Beziehung
$$\theta + \frac{2}{3}\eta = 0 \tag{27b}$$
führt. Diese Relation kann man als Bedingung für eine Kompensation der Schubzähigkeit durch die (negative) Volumenzähigkeit ansehen.

Wir müssen nun die vorhergehenden Gleichungen derart verallgemeinern, daß erstens die Volumenzähigkeit μ_2 und die mit ihr zusammenhängenden beiden Kompressionsmodulen K_1 und K_2 (nach dem Schema in Abb. 30) und zweitens die Schubelastizität nach der MAXWELLschen Theorie oder im allgemeinen Falle die beiden Schubelastizitäten G_1 und G_2 und die mit ihnen zusammenhängenden Zähigkeiten μ_1 und μ_2 (nach dem Schema in Abb. 32, das der Vereinigung von irreversibler und reversibler Liquidität entspricht) berücksichtigt werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe zerlegen wir zunächst den Verformungstensor s_{in} in einen reinen Volumenanteil
$$\sigma_{in} = \frac{1}{3}\delta_{in}s$$
und einen reinen Schubanteil
$$\tau_{in} = s_{in} - \frac{1}{3}\delta_{in}s,$$
der der Bedingung der Volumenkonstanz genügt: $\Sigma\tau_{ii} = 0$.

Ebenso zerlegen wir den Spannungstensor f_{in} in zwei Teile:
$$\varphi_{in} = \frac{1}{3}\delta_{in}f = -\delta_{in}p,$$

wobei $p = -\frac{1}{3}(f_{11} + f_{22} + f_{33})$ ein Druck ist (der sich aus dem statischen und dem Zähigkeitsdruck zusammensetzt), und den Anteil

$$\psi_{in} = f_{in} - \frac{1}{3}\delta_{in} f,$$

der die Schubspannungen beschreibt (wobei die Normalspannungen im Mittel gleich Null sind, gemäß der Formel $\Sigma \psi_{ii} = 0$)[1]).

Die Beziehungen (24), die der gewöhnlichen Elastizitätstheorie zugrunde liegen, kann man in Form zweier unabhängiger, invarianter Gleichungen schreiben:

$$-p = Ls$$

und

$$\psi_{in} = 2M\tau_{in},$$

getrennt für den Volumen- und für den Schubanteil der Verformung.

Die erste dieser Gleichungen ist durch die Relationen (18), (18a) und (18b) des vorigen Paragraphen zu ersetzen, die in der folgenden, mehr zusammengefaßten Form geschrieben werden können.

Wir führen den Operator

$$A_2 = \left(1 + \tau_2 \frac{d}{dt}\right) \tag{28}$$

ein und bezeichnen mit A_2^{-1} den inversen Operator, der durch die Bedingung $A_2 A_2^{-1} = A_2^{-1} A_2 \equiv 1$ definiert ist. Mit Hilfe dieser Operatoren kann die Gleichung (18b) in folgender Weise umgeschrieben werden:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{1}{\mu_2} A_2 \Delta p_2$$

oder

$$-\Delta p_2 = \mu_2 A_2^{-1} \frac{ds}{dt}.$$

Setzen wir dies und (18a) in (18) ein, so erhalten wir

$$-\Delta p = K_1 s + \mu_2 A_2^{-1} \frac{ds}{dt} = \left(K_1 + K_2 A_2^{-1} \tau_2 \frac{d}{dt}\right) s.$$

oder, da $\tau_2 \frac{d}{dt} = A_2 - 1$ ist,

$$-\Delta p = \left[K_1 + K_2 (1 - A_2^{-1})\right] s. \tag{28a}$$

Diese Gleichung besitzt die gleiche Form wie die Gleichung $-\Delta p = Ls$ der gewöhnlichen Elastizitätstheorie, wenn wir den Faktor L durch den Operator

$$L = K_1 + K_2 (1 - A_2^{-1}) \tag{28b}$$

ersetzen.

---

[1]) Siehe J. I. Frenkel u. J. Obraszow, J. exp. theor. Phys. (Я. И. Френкель и Обрасцов, ЖЭТФ), 2, 131, 1940. Es ist zu bemerken, daß eine vollständige Trennung der Tangential- von den Normalspannungen nicht möglich ist. In einem passenden Koordinatensystem kann der Tensor f_{in} stets auf die Normalspannungen allein zurückgeführt werden.

Wenn wir nun zur Verallgemeinerung der Beziehungen $\psi_{in} = 2M\tau_{in}$ übergehen, so berücksichtigen wir zunächst nur die gewöhnliche (irreversible). Liquidität, die durch die Zähigkeit η und den Schubmodul G charakterisiert wird. Hierzu müssen wir den Tensor τ_{in} in den Elastizitätsanteil τ'_{in} und den Zähigkeitsanteil τ''_{in} zerlegen, die mit dem Tensor ψ_{in} durch die Relationen

$$\psi_{in} = 2G\tau'_{in} = 2\eta\dot{\tau}''_{in}$$

verknüpft sind.

Wir erhalten somit

$$\dot{\tau}_{in} = \dot{\tau}'_{in} + \dot{\tau}''_{in} = \frac{1}{2G}\frac{d}{dt}\psi_{in} + \frac{1}{2\eta}\psi_{in} = \frac{1}{2\eta}\left(1 + \tau\frac{d}{dt}\right)\psi_{in},$$

wobei $\tau = \eta/G$ die gewöhnliche Relaxationszeit ist, d. h. wir erhalten

$$\dot{\tau}_{in} = \frac{1}{2\eta}A\psi_{in} \tag{29}$$

(A ist ein Operator, der sich von A_2 dadurch unterscheidet, daß τ_2 durch τ ersetzt ist) oder

$$\psi_{in} = 2\eta A^{-1}\frac{d}{dt}\tau_{in} = 2GA^{-1}\tau\frac{d}{dt}\tau_{in},$$

also

$$\psi_{in} = 2G(1 - A^{-1})\tau_{in}. \tag{29a}$$

Diese Gleichung erhält man aus der ursprünglichen Gleichung $\psi_{in} = 2M\tau_{in}$ dadurch, daß man den Faktor M durch den Operator

$$M = G(1 - A^{-1}) \tag{29b}$$

ersetzt.

Um die reversible Liquidität neben der gewöhnlichen zu berücksichtigen, müssen wir die allgemeineren Relationen (19), (19a) und (19b) benutzen, wobei wir in diesen unter Q den Tensor τ_{in} und unter V den Tensor ψ_{in} zu verstehen haben.

Die Beziehungen (19a) fallen mit den bereits im Zusammenhang mit der Volumendeformation betrachteten zusammen und können in der Form

$$V = \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}(1 - A_2^{-1})\right]q$$

geschrieben werden, die für $\tau_2 = C_2R_2$ der Formel (28a) völlig analog ist. Zusammen mit den Formeln (19) gibt dies

$$Q = \frac{1}{R_1}\int V\,dt + \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}(1 - A_2^{-1})\right]^{-1}V.$$

Die Integration über die Zeit kann durch die zu A oder A_2 inversen Operatoren ausgedrückt werden. Da $\frac{d}{dt}\int V\,dt = V$ und $\frac{d}{dt} = \frac{1}{\tau}(A - 1)$ ist, folgt

$$\int V\,dt = \tau(A - 1)^{-1}V = \tau_2(A_2 - 1)^{-1}V.$$

Die Beziehung zwischen Q und V kann in der folgenden Weise umgeschrieben werden, wenn wir $1/C_1$ und $1/C_2$ durch $G_1/2$ und $G_2/2$, sowie R_1 und R_2 durch $2\eta_1$ und $2\eta_2$ ersetzen:

$$2Q = \left\{\frac{\tau_2}{\eta_1}(A_2 - 1)^{-1} + \left[G_1 + G_2(1 - A_2^{-1})\right]^{-1}\right\} V.$$

Kehren wir zu den ursprünglichen Bezeichnungen zurück ($Q = \tau_{in}$. $V = \varphi_{in}$), so erhalten wir wieder die Beziehung

$$\varphi_{in} = 2M\tau_{in},$$

wenn wir M als den zu dem letztgenannten inversen Operator ansehen, d. h. wenn wir

$$M^{-1} = \frac{\tau_2}{\eta_1}(A_2 - 1)^{-1} + \left[G_1 + G_2(1 - A_2^{-1})\right]^{-1} \tag{30}$$

oder

$$M^{-1} = \frac{1}{G_1}(A_1 - 1)^{-1} + \left[G_1 + G_2(1 - A_2^{-1})\right]^{-1} \tag{30a}$$

setzen, wobei $\tau_1 = \eta_1/G_1$ und $A_1 = 1 + \tau_1 \frac{d}{dt}$ ist. Im Grenzfall $\tau_2 = 0$, für den die reversible Liquidität verschwindet, ist $A_2 = A_2^{-1} = 1$ und

$$M^{-1} = \frac{1}{G_1}(A_1 - 1)^{-1} + \frac{1}{G_1} = \frac{1}{G_1}\left[(A_1 - 1)^{-1} + 1\right].$$

Die Multiplikation dieses Operators mit $A_1 - 1$ liefert

$$\left[(A_1 - 1)^{-1} + 1\right](A_1 - 1) = 1 + A_1 - 1 = A_1,$$

woraus

$$(A_1 - 1)^{-1} + 1 = A_1(A_1 - 1)^{-1} = (1 - A_1^{-1})^{-1}$$

folgt, so daß im betrachteten Spezialfall M gleich $G_1(1 - A_1^{-1})$ wird, in Übereinstimmung mit Formel (29a).

Im entgegengesetzten Falle, wenn die gewöhnliche (irreversible) Liquidität fehlt, müssen wir $\tau_0 (= \tau) = \infty$ setzen. Hierbei wird der Operator $A_1 - 1$ unendlich, so daß das erste Glied im Ausdruck (30a) wegfällt und M die gleiche Form annimmt wie L in der Formel (28b).

Die Zeit τ_2 in den beiden Formeln, die in dem einen Falle gleich μ_2/K_2 und im anderen Falle gleich μ_2/G_2 ist, kann verschiedene Werte haben. In dem Falle jedoch, daß die strukturelle Zähigkeit (die Volumen- und die Schubzähigkeit) durch den gleichen Mechanismus, z. B. die Orientierung der Moleküle, verursacht wird, können die beiden Werte von τ_2 einander gleich sein.

§ 8. Anwendung der allgemeinen Theorie auf die Ausbreitung von Schwingungen in amorphen Körpern

Im Spezialfall einer harmonischen Schwingungsbewegung, z. B. bei der Fortpflanzung von Schallwellen, wird die Zeitabhängigkeit der Verformungen und der Spannungen durch den Faktor $e^{i\omega t}$ bestimmt, so daß Differentiation

nach der Zeit und Integration auf Multiplikation und Division mit $i\omega$ hinauslaufen. Hierbei werden die Operatoren A, L und M komplexe Faktoren, nämlich

$$A = 1 + i\omega\tau, \tag{31}$$

$$L = K_1 + \frac{K_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}} \tag{31a}$$

sowie

$$M = \frac{G}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}} \tag{32}$$

im Falle des Fehlens der reversiblen Liquidität und

$$M^{-1} = \frac{1}{G_1 i\omega\tau_1} + \frac{1}{G_1 + \frac{G_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}}} \tag{32a}$$

im Falle ihres Vorhandenseins.

Für ebene Wellen, die sich in Richtung der x-Achse ausbreiten, wird die Abhängigkeit der Größen s_{in} und f_{in} von den Koordinaten und der Zeit durch den Faktor

$$e^{i\omega\left(t - \frac{x}{v_t}\right)}$$

bestimmt.

Hier bezeichnet v_t die komplexe Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen, die durch die Formel $v_t = \sqrt{N/\varrho}$ bestimmt wird, wobei $N = M$ für Transversalschwingungen und $N = L + 2M$ für Longitudinalschwingungen gilt. Setzen wir $N = Re^{i\varphi}$, so erhalten wir

$$\frac{1}{v_t} = \sqrt{\frac{\varrho}{R}}\, e^{-\frac{1}{2} i\varphi} = \sqrt{\frac{\varrho}{R}} \left(\cos\frac{\varphi}{2} - i \sin\frac{\varphi}{2}\right), \tag{33}$$

wobei

$$\cos\frac{\varphi}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos\varphi}{2}}, \qquad \sin\frac{\varphi}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos\varphi}{2}}, \qquad \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\varphi}} \tag{33a}$$

ist.

Die Wellenlänge λ und der Absorptionskoeffizient β (für die Amplitude) pro Längeneinheit des Weges werden durch die Formeln

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \omega \sqrt{\frac{\varrho}{R}} \cos\frac{\varphi}{2}, \qquad \beta = \omega \sqrt{\frac{\varrho}{R}} \sin\frac{\varphi}{2} \tag{34}$$

bestimmt. Besonders einfach drückt sich hierbei der Absorptionskoeffizient für einen Weg aus, dessen Länge gleich der Wellenlänge λ ist:

$$\alpha = \beta\lambda = 2\pi \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}. \tag{34a}$$

Für kleine Winkel φ führt diese Formel auf

$$\alpha \approx \pi\varphi \approx \pi \operatorname{tg}\varphi. \tag{34b}$$

Wir wenden diese Formeln vor allem auf den einfachsten Fall der Ausbreitung von Transversalwellen in einem Medium an, das nur die gewöhnliche Schubelastizität G ($= G_0$) und die gewöhnliche Zähigkeit η ($= \eta_0$) besitzt. In diesem Falle ist

$$N = M = \frac{G}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}}$$

und folglich

$$R = \frac{G}{\sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}}}$$

und

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\omega\tau}.$$

Für $\omega\tau \ll 1$ (gewöhnliche, wenig zähe Flüssigkeiten, Schwingungen nicht zu hoher Frequenz) ist die Dämpfung der Wellen so stark ($\alpha \approx 2\pi$), daß man nur rein formal noch von ihrer Ausbreitung sprechen kann. Ist umgekehrt $\omega\tau \gg 1$ (amorphe Körper, die sich im nahezu festen Zustand befinden, d. h. die bei ziemlich hoher Schwingungsfrequenz eine außerordentlich große Zähigkeit besitzen), so gilt, bis auf Größen von erster Ordnung in $\frac{1}{\omega\tau}$ genau, gemäß (34) und (34b) $|v_t| = \frac{\omega\tau}{2\pi} = \sqrt{\frac{G}{\varrho}}$, ebenso wie ohne Zähigkeit, und

$$\alpha = \frac{\pi}{\omega\tau} = \frac{1}{2}\frac{\theta}{\tau} = \frac{1}{2}\frac{G\theta}{\eta}, \tag{35}$$

wobei $\theta \frac{2\pi}{\omega}$ die Schwingungsdauer ist. Somit ist im vorliegenden Falle der Absorptionskoeffizient für Transversalwellen umgekehrt proportional zur Zähigkeit des Mediums (während er bei Logitudinalwellen in der Regel der Zähigkeit direkt proportional ist, siehe unten).

Bei Berücksichtigung der reversiblen Liquidität haben wir den vorigen Ausdruck für M durch den zu ersetzen, den die Formel (32a) angibt.

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst den Fall eines praktisch festen Körpers, d. h. wir setzen $\tau_1 = \infty$. Der Ausdruck (32a) wird dann zu

$$M = G_1 + \frac{G_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}}.$$

Ist $\omega \tau_2 \gg 1$, so gilt bis auf Größen erster Ordnung in $\frac{1}{\omega \tau_2}$ genau:

$$M = G_1 + G_2 \left(1 + \frac{i}{\omega \tau_2}\right) = G_1 + G_2 + i\,\frac{G_2}{\omega \tau_2},$$

daher

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{G_2}{(G_1 + G_2)\,\omega \tau_2}$$

und folglich

$$\alpha = \frac{\pi}{\left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)\,\omega \tau_2}. \tag{35a}$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen, die gleich dem Kehrwert des Realteiles von $1/v_t$ [nach Formel (33)] ist, ergibt in gleicher Näherung den Betrag von v_t, d. h.

$$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1 + G_2}{\varrho}} = \sqrt{\frac{G_0}{\varrho}}, \tag{35b}$$

wobei $G_0 = G_1 + G_2$ der statische Elastizitätsmodul ist.

Ist $\omega \tau_2 \ll 1$, so ist

$$M \approx G_1 + G_2\, i\,\omega \tau_2,$$

so daß in diesem Falle

$$\alpha = \pi\,\frac{G_2}{G_1}\,\omega \tau_2 \tag{36}$$

und

$$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1}{\varrho}} \tag{36a}$$

gilt.

Somit ist der Übergang von niedrigen Frequenzen ($\omega \tau_2 \ll 1$) zu hohen ($\omega \tau_2 \gg 1$) von einer Vergrößerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Wert (36a) auf den Wert (35b) begleitet, wobei der Absorptionskoeffizient α zunächst von Null proportional zu ω anwächst und schließlich wieder umgekehrt proportional zu ω gegen Null geht. Es ist nicht schwer zu sehen, daß man bei $\omega \tau_2 = 1$ einen maximalen Wert für α erhält, d. h. bei einer Frequenz, die dem Kehrwert der Relaxationszeit τ_2 gleich ist. Ferner erkennt man, daß der Übergang der Größe v_t vom kleineren Wert (36a) zum größeren (35b) im Grunde in dem Frequenzintervall erfolgt, das in der Nähe dieses kritischen Wertes $\omega = 1/\tau_2$ liegt. Diese Beziehungen sind graphisch in Abb. 34 dargestellt, wobei die Änderung des Koeffizienten α durch die ausgezogene Kurve und die Änderung der Geschwindigkeit v durch die punktierte Kurve dargestellt wird.

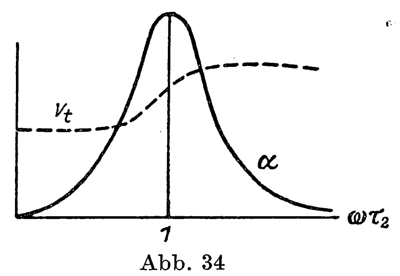


Abb. 34

Bei Berücksichtigung der gewöhnlichen Liquidität werden die vorstehenden Formeln wesentlich komplizierter. Dann muß man zwei Grenzfälle unterscheiden, für die man relativ einfache Ergebnisse erhält:

1. $\omega \tau_1 \gg 1$ und $\omega \tau_2 \gg 1$.

In diesem Falle liefert die Formel (32a) (in erster Näherung für kleine Werte von $\frac{1}{\omega \tau_1}$ und $\frac{1}{\omega \tau_2}$):

$$M^{-1} = -\frac{i}{G_1 \omega \tau_1} + \frac{1}{G_1 + G_2}\left(1 - \frac{G_2}{G_1 + G_2}\frac{i}{\omega \tau_2}\right)$$

$$= \frac{1}{G_0}\left[1 - i\left(\frac{G_0}{G_1 \omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_0}\frac{1}{\omega \tau_2}\right)\right],$$

wobei $G_0 = G_1 + G_2$ ist, d. h.

$$M = G_0\left[1 + i\left(\frac{G_0}{G_1 \omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_0}\frac{1}{\omega \tau_2}\right)\right],$$

daraus wird $$|v_t| = \sqrt{\frac{G_0}{\varrho}}, \qquad \alpha = \pi\left(\frac{G_0}{G_1 \omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_0}\frac{1}{\omega \tau_2}\right). \tag{37}$$

2. $\omega \tau_1 \gg 1$ und $\omega \tau_2 \ll 1$.

In diesem Falle ist

$$M^{-1} \approx -\frac{i}{G_1 \omega \tau_1} + \frac{1}{G_1 + G_2 i \omega \tau_2} \approx \frac{1}{G_1}\left[1 - i\left(\frac{1}{\omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_1}\omega \tau_2\right)\right],$$

d. h. $$M = G_1\left[1 + i\left(\frac{1}{\omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_1}\omega \tau_2\right)\right],$$

so daß $$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1}{\varrho}}, \qquad \alpha = \pi\left(\frac{1}{\omega \tau_1} + \frac{G_2}{G_1}\omega \tau_2\right) \tag{37a}$$

wird.

Ist $\omega \tau_1 \ll 1$, so ist die Absorption der Wellen sehr stark (α ist von der Größenordnung 2π), unabhängig von $\omega \tau_2$. Dieser Fall ist daher nicht von wesentlichem Interesse.

M. O. KORNFELD untersuchte unlängst die Ausbreitung von Transversalschwingungen (-wellen) in Kolophonium in einem Temperaturintervall von der Zimmertemperatur bis 70°. Hierbei erlangt Kolophonium eine merkliche Liquidität, obwohl es noch immer einem festen Körper ähnlicher ist als einer Flüssigkeit. Bei Veränderung der Schwingungsfrequenz in den Grenzen zwischen $3 \cdot 10^3$ und $1{,}3 \cdot 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$ wurden für den Zähigkeitskoeffizienten η und den Schubmodul G konstante Werte gemessen, was die Anwendbarkeit der oben dargelegten Theorie der Ausbreitung von Transversalschwingungen auf diesen Fall beweist, die auf dem MAXWELLschen Schema einer Kombination der Festigkeit mit der (irreversiblen) Liquidität beruht.

Sowohl η als auch G fallen mit Erhöhung der Temperatur; hierbei fällt der Schubmodul jedoch wesentlich langsamer als der Zähigkeitskoeffizient. Bei 20° C erhielt KORNFELD für G einen Wert von der Größenordnung 10^{10} dyn/cm und bei 70° einen um annähernd das 10fache kleineren Wert. Bei der gleichen

Temperatur (70°) ist $\eta \approx 10^5$, was einer Relaxationszeit $\tau = 10^{-4}$ s entspricht.

Wir erwähnen vergleichsweise, daß der Schubmodul von kristallinen Stoffen bei einer Erwärmung von der Zimmertemperatur bis nahe an die Schmelztemperatur in der Regel nur auf 1/2 bis 1/3 abnimmt. Für Zinn fällt G jedoch bei einer Temperaturerhöhung T von 100° auf 500° K vom Wert $22 \cdot 10^{10}$ auf $2{,}5 \cdot 10^{10}$, d. h. auf den 8. Teil. Für Stearin fällt G bei Annäherung an den Schmelzpunkt äußerst stark ab, wie aus Tabelle 8[1]) ersichtlich ist.

Tabelle 8

T (°K)	88	273	300	314	319	321,5	322,8
$G \cdot 10^{-10}$	0,78	0,54	0,34	0,14	0,048	0,014	0,005

Die Ursache dieser anomalen Verringerung von G bei Stearin ist noch nicht geklärt. Es ist möglich, daß die Dinge hier durch die Strukturelastizität (oder Strukturzähigkeit), die bei der Berechnung von G und η nicht berücksichtigt wurde, kompliziert werden.

Gehen wir nun zum Problem der Ausbreitung von Longitudinalschwingungen über, so haben wir zur Bestimmung ihrer komplexen Ausbreitungsgeschwindigkeit die Formel

$$v_l = \sqrt{\frac{L + 2M}{\varrho}}$$

zu benutzen.

Somit wird in diesem Falle der Charakter der Ausbreitung nicht nur durch die Volumeneigenschaften des Körpers, von denen der komplexe Kompressionsmodul L abhängt, bestimmt, sondern auch durch die Schubeigenschaften, von denen M abhängt.

Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den Fall eines Körpers, der keine reversible Liquidität besitzt, d. h. wir benutzen für M den Ausdruck (33b). Die Größe L wird ganz in der gleichen Weise bestimmt wie M bei fehlender gewöhnlicher Liquidität. Es gilt folglich

$$N = L + 2M = K_1 + \frac{K_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}} + \frac{2G}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_1}}.$$

Wir haben nun vier praktisch interessierende Grenzfälle zu unterscheiden:

1. $\omega\tau_1 \ll 1$, $\omega\tau_2 \ll 1$ (gewöhnliche, wenig zähe Flüssigkeiten mit geringer Volumenreibung bei niedrigen Frequenzen).

[1]) Der Arbeit von M. O. Kornfeld entnommen, siehe Ber. Akad. Wiss. UdSSR (М. О. Корнфельд, ДАН СССР), 1943.

Der vorstehende Ausdruck für N wird hierbei zu

$$N = K_1 + K_2 i \omega \tau_2 + 2 G i \omega \tau_1 = K_1 \left[1 + i \frac{\omega}{K_1} (\mu_2 + 2 \mu_1)\right],$$

was der Ausbreitungsgeschwindigkeit $|v_l| = \sqrt{K_1/\varrho}$ und dem Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \pi \frac{\omega}{K_1} (2 \mu_1 + \mu_2) \tag{38}$$

entspricht.

2. $\omega \tau_1 \gg 1$, $\omega \tau_2 \gg 1$ (ein amorpher Körper im praktisch festen Zustande bei hohen Frequenzen).

In diesem Falle ist

$$N = K_1 + K_2 + 2 G + i \left(K_2 \frac{1}{\omega \tau_2} + 2 G \frac{1}{\omega \tau_1}\right)$$
$$= E \left[1 + i \left(\frac{K_2}{E} \frac{1}{\omega \tau_2} + \frac{2 G}{E} \frac{1}{\omega \tau_1}\right)\right],$$

wobei $E = K_1 + K_2 + 2 G$ der gewöhnliche YOUNGsche statische Elastizitätsmodul ist. Hier ist $|v_l| = \sqrt{E/\varrho}$ und

$$\alpha = \pi \left(\frac{K_2^2}{E} \frac{1}{\omega \mu_2} + 2 \frac{G^2}{E} \frac{1}{\omega \mu_1}\right). \tag{38a}$$

3. $\omega \tau_1 \gg 1$, $\omega \tau_2 \ll 1$.

In diesem Falle gilt

$$|v_l| = \sqrt{\frac{K_1 + 2 G_1}{\varrho}}, \qquad \alpha = \frac{\pi}{K_1 + 2 G_1} \left(\frac{K_2^2}{\omega \mu_2} + 2 \frac{G_1^2}{\omega \mu_1}\right). \tag{38b}$$

4. $\omega \tau_1 \ll 1$, $\omega \tau_2 \gg 1$.

Hier wird

$$|v_l| = \sqrt{\frac{K_1 + K_2}{\varrho}}, \qquad \alpha = \frac{\pi}{K_1 + K_2} \left(\frac{K_2^2}{\omega \mu_2} + 2 \omega \mu_1\right). \tag{38c}$$

Das zur Zeit vorhandene experimentelle Material bezieht sich vor allem auf den ersten Fall. Die hierbei experimentell ermittelten Werte von α überschreiten für alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme der einfachsten, d. h. der einatomigen (wie z. B. Quecksilber und andere geschmolzene Metalle), um das Zehn-, Hundert-, ja manchmal auch um das Tausendfache die „theoretischen" Werte, die aus den Gleichungen der gewöhnlichen Hydrodynamik folgen, die die Volumenzähigkeit der Flüssigkeiten nicht berücksichtigen, abgesehen von der oben erwähnten Korrektur von STOKES hinsichtlich des Fehlens von Zähigkeitseffekten bei reinen Dehnungs- oder Kompressionsdeformationen ohne irgendwelche Formänderung. Gemäß Formel (27b) ist diese Korrektur der Einführung einer negativen Volumenzähigkeit $\mu_2 = -\frac{2}{3}\mu_1$

äquivalent. Für diesen Wert von μ_2 führt die Formel (38) auf den „klassischen" Ausdruck

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi\frac{\omega\mu_1}{K_1},$$

der, wie bereits gezeigt wurde, nur im Falle einatomiger Flüssigkeiten richtig ist. Hieraus kann man folgern, daß die Volumenzähigkeit μ_2 (oder $\mu_2 + \frac{2}{3}\eta$, wenn man die STOKESsche Korrektur berücksichtigt) der Flüssigkeiten um ein Mehrfaches größer ist als die gewöhnliche Zähigkeit μ_1, wenigstens bei den üblichen Temperaturen. Die Frage der Temperaturabhängigkeit von μ_2 ist vorläufig völlig ungeklärt. Die Tatsache, daß bei Schwingungsfrequenzen bis zu $10^8\,s^{-1}$ der Koeffizient α der Frequenz proportional bleibt, beweist, daß die Beziehung $\omega\tau_1 \ll 1$ erfüllt bleibt, d. h. daß bei den üblichen Temperaturen die Relaxationszeit τ_2 kleiner als 10^{-8} s ist, ebenso wie die gewöhnliche Relaxationszeit τ_1, die mit der Verschiebung der Molekülschwerpunkte zusammenhängt. Wir erinnern noch einmal daran, daß diese Zeiten im allgemeinen voneinander verschieden sein werden, wenn die Volumenzähigkeit von Strukturänderungen abhängt, die nicht einer Änderung des Nahordnungsgrades in der Lage der Molekülschwerpunkte entsprechen, sondern z. B. durch Änderung ihrer gegenseitigen Orientierung zustande kommen.

§ 9. Hyperschallwellen in der Wärmebewegung fester und flüssiger Körper und die durch sie verursachte Lichtstreuung

Elastische Schwingungen mit Frequenzen von $10^4 - 10^8\,s^{-1}$, die künstlich durch radiotechnische Hilfsmittel erzeugt werden, heißen „Ultraschallwellen". Schwingungen mit noch größerer Frequenz, die mitunter „Hyperschallwellen" genannt werden, kann man bisher nicht künstlich erzeugen. Derartige Hyperschallwellen mit Frequenzen bis zu 10^{12}—$10^{13}\,s^{-1}$ existieren jedoch in der Natur, sie bilden nach der DEBYEschen Theorie die Wärmebewegung in den Festkörpern und teilweise in den Flüssigkeiten. Dabei besteht die Wärmebewegung der Atome in einfachen festen Körpern insgesamt in einer Überlagerung von Longitudinal- und Transversalschwingungen, die hauptsächlich Hyperschallfrequenzen besitzen (da die Anzahl der Schwingungen im Frequenzintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ proportional $\nu^2 d\nu$ ist). Für die Flüssigkeiten ist natürlich zu erwarten, daß in ihnen das ganze DEBYE-spektrum der Longitudinalwellen auftritt, mit Schall-, Ultraschall- und Hyperschallfrequenzen, da dieses einen Teil der normalen Wärmebewegung der Moleküle bildet. Das Spektrum der elastischen Transversalwellen kann hier erst bei einer Frequenz ν_1 beginnen, die größer ist als der Kehrwert der MAXWELLschen Relaxationszeit τ_1 (Schwingungen kleinerer Frequenzen können sich praktisch nicht ausbreiten wegen der zu starken Dämpfung, wie auf Seite 258 gezeigt wurde). Somit muß der „Niederfrequenzteil" des Spektrums der Transversalwellen fester Körper ($\nu < \nu_1$) in den Flüssigkeiten durch eine Bewegung völlig anderer Art ersetzt werden, deren Charakter bis-

her noch nicht ganz klar ist[1]). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Hyperschallwellen, die die Wärmebewegung in einem festen oder flüssigen Körper bilden, kann in einem — nebenbei gesagt — recht engen Intervall in der Nähe von $\nu \approx 10^{10}\,\mathrm{s}^{-1}$ durch eine optische Methode bestimmt werden, deren prinzipielle Grundlagen bereits 1923 von BRILLOUIN in seiner Theorie der Lichtstreuung in festen Körpern ausgearbeitet wurden.

Wir stellen uns vor, daß der betrachtete amorphe (feste oder flüssige) Körper von einem System sinusförmiger stehender Wellen der Wellenlänge λ und der Frequenz ν durchzogen ist. Diese stehenden Wellen kann man als das Ergebnis der Interferenz zweier laufender Wellensysteme behandeln, die sich in positiver und negativer Richtung der x-Achse fortbewegen. Hierbei ist die Dichte ϱ des Körpers eine sinusförmige Funktion der Koordinate z und der Zeit und hat die Form $\varrho = \bar{\varrho} + \Delta\varrho$, wobei

$$\Delta\varrho = A\cos\frac{2\pi}{\lambda}x\cdot\sin 2\pi\nu t$$

ist.

Da sich mit der Dichte des Körpers auch sein Brechungsindex für Lichtstrahlen ändert, erfolgt die Ausbreitung der letzteren analog der Ausbreitung von Röntgenstrahlen in einem Kristall, wobei die Flächen gleicher Amplitude, oder richtiger: gleicher Schwingungsphase, die Rolle der Kristallgitterebenen spielen.

Die Streuung des Lichtes, die durch diesen optisch inhomogenen Körper verursacht wird, muß dem gleichen Gesetz genügen, wie die Streuung von Röntgenstrahlen in einem Kristallgitter mit der Gitterkonstanten $d = \lambda$. Eine Reflexion der Strahlen erfolgt hierbei bekanntlich nur dann, wenn der Einfallswinkel θ (d. h. der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den Kristallgitterebenen) der BRAGGschen Bedingung

$$2\,d\sin\theta = n\,\lambda'$$

genügt, wobei λ' die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und n eine ganze Zahl (die Ordnung der Reflexion) ist. Für alle anderen Werte des Winkels θ löschen sich die von den verschiedenen Ebenen reflektierten Wellen gegenseitig aus.

---

[1]) Diese Bewegung wird zum Teil durch die Selbstdiffusion der Flüssigkeitsmoleküle gebildet. Wir bemerken, daß die Anzahl Z_1 der Transversalschwingungen mit einer Frequenz $\leqq \nu_1$ in einem festen Körper mit dem Volumen V gleich $\frac{8\pi V}{v_t^3}\nu_1^3$ ist; setzen wir $\nu_1 = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_0}e^{-\frac{W}{kT}}$, so erhalten wir $Z_1 = \frac{8\pi V}{v_t^3\tau_0^3}e^{-\frac{3W}{kT}}$. Andererseits ist die relative Anzahl der Flüssigkeitsteilchen, die sich gerade in der „Verlagerung" aus einer zeitweiligen Gleichgewichtslage in eine andere befinden, d. h. die die Aktivierungsenergie U_1 besitzen, offensichtlich gleich $Ne^{-\frac{U_1}{kT}}$. Dieser Ausdruck kann nicht mit dem vorgenannten zusammenfallen, da sie in verschiedener Weise von der Temperatur abhängen.

Dieses Ergebnis ist auch auf den betrachteten Fall einer Streuung von Lichtstrahlen beim Durchgang durch einen Körper mit einem sinusförmig variierenden Brechungsindex anwendbar. In diesem Falle ist jedoch, wie RAYLEIGH bereits lange vor Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen in Kristallen nachwies, nur die Reflexion erster Ordnung ($n = 1$) möglich, während die Spektren höherer Ordnung verschwinden.

Dieses Resultat ist nicht ganz exakt, da es auf der Voraussetzung einer konstanten Wellenlänge λ' des Lichtes beruht, während sich diese Wellenlänge bei gegebener Frequenz ν' der einfallenden Lichtschwingungen umgekehrt proportional zum Brechungsindex ändert. Die durch diese Wellenlängenänderung verursachten zusätzlichen Reflexionen führen zum Auftreten von Spektren höherer Ordnung, deren Intensität jedoch so gering ist, daß man sie vernachlässigen kann.

Somit findet eine merkliche Streuung des Lichtes nur bei dem Einfallswinkel θ statt, der durch die Formel

$$2\,\lambda \sin\theta = \lambda' \tag{39}$$

bestimmt ist, in die die BRAGGsche Formel für $d = \lambda$ und $n = 1$ übergeht.

Wäre die sinusförmige Variation des Brechungsindex zeitlich konstant, so würde die Frequenz der gestreuten (oder reflektierten) Lichtstrahlen mit der Frequenz ν' der einfallenden Strahlen übereinstimmen. In Wirklichkeit jedoch ändert sich der Brechungsindex in jedem Punkte des Körpers nach einem harmonischen Gesetz mit der Frequenz ν. Die resultierende Modulation der Amplitude der reflektierten Strahlen ist bekanntlich einer Aufspaltung ihrer Frequenz nach der Formel

$$\nu' \pm \Delta\nu' = \nu' \pm \nu \tag{39a}$$

äquivalent.

Somit werden bei geeignetem Einfallswinkel von dem Körper unter dem gleichen Winkel zwei Lichtstrahlen reflektiert, deren Frequenzen sich von der Frequenz der einfallenden Strahlen um die Frequenz der Schallschwingungen unterscheidet. Dieses Ergebnis kann noch etwas einfacher abgeleitet werden, wenn man die stehende Schallwelle in zwei in entgegengesetzte Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit v fortlaufende Wellen zerlegt. Jedes dieser beiden Wellensysteme reflektiert das Licht wie ein Spiegel, der sich mit der genannten Geschwindigkeit in der entsprechendes Richtung bewegt, wobei sich die Frequenz bei der Reflexion gemäß dem DOPPLER-Prinzip nach der Formel

$$\nu' \pm \Delta\nu' = \nu'\left(1 \pm \frac{2\,v}{c} \sin\theta\right)$$

ändert, worin c die Lichtgeschwindigkeit ist. Da $c = \nu' \cdot \lambda'$ und $v = \nu \cdot \lambda$ ist, sehen wir, daß die Verschiebung der Frequenz des Lichtes um $\pm\Delta\nu'$ mit der Schallfrequenz ν übereinstimmt.

Wir betrachten nun den realen Fall eines durchsichtigen Körpers, der von der Vielzahl von verschiedenen Longitudinalwellen, aus denen seine Wärmebewegung besteht, durchzogen ist. Lichtstrahlen, die auf diesen Körper in

einer bestimmten Richtung fallen, werden in alle Richtungen gestreut. Eine Streuung von monochromatischen Strahlen mit der Frequenz ν' in jeder beliebig vorgegebenen Richtung wird jedoch nur durch diejenigen Hyperschallwellen hervorgerufen, für die die Bedingung (39) erfüllt ist. Hierbei werden anstelle der einen Spektrallinie, die dem einfallenden Licht entspricht, in dem unter dem gegebenen Winkel 2θ gestreuten Licht zwei Spektrallinien beobachtet, die im Frequenzspektrum um die Schwingungsfrequenz ν der Schallwelle, die die Streuung verursacht, verschoben sind. Mißt man die Frequenz dieser Verschiebung $\Delta\nu' = \nu$ und bestimmt man die Wellenlänge der streuenden Wellen nach der Formel (39), d. h. als $\lambda = \frac{\lambda'}{2\sin\theta}$, so kann man die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Wellen in dem betrachteten Körper berechnen:

$$v = \nu\lambda = \frac{\Delta\nu'\,\lambda'}{2\sin\theta}. \tag{39b}$$

Somit kann man durch Variation des Streuwinkels die Dispersion der Hyperschallwellen, d. h. die Abhängigkeit ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit v von der Frequenz der Schwingungen $\nu = \Delta\nu'$ oder von der Wellenlänge $\lambda = \frac{\lambda'}{2\sin\theta}$, untersuchen. Da $\lambda_{\min} = \lambda'/2$ ist, kann man also auf diesem Wege die Dispersion der Hyperschallwellen bis zu Wellen untersuchen, deren Wellenlänge gleich der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist, d. h. die Größenordnung 10^{-5} cm hat. Es ist zu beachten, daß die Wellenlänge der kürzesten Longitudinalwellen, die sich in einem festen oder flüssigen Körper ausbreiten können, in der Größenordnung der interatomaren Abstände liegt ($\approx 10^{-8}$ cm), was einer Frequenz von $\nu_{\max} \approx 10^{13}$ s^{-1} entspricht. Wir sehen, daß die Grenzfrequenz desjenigen Teiles des Hyperschallspektrums, das in der dargelegten Weise mit Hilfe von sichtbarem Licht untersucht werden kann, einige 10^{10} s^{-1} nicht übersteigt. Ein weiteres Vordringen wäre nur mit Hilfe weicher Röntgenstrahlen möglich, mit denen es sich jedoch wegen ihrer sehr großen Absorption nur schwer arbeiten läßt.

Die dargelegte Methode zur Untersuchung der Dispersion des Schalles im Hyperschallgebiet wurde unlängst von RAO[1]) auf flüssigen Tetrachlorkohlenstoff und Azeton angewendet. Es zeigte sich, daß bei CCl_4 die Schallgeschwindigkeit vom Ultraschallgebiet zum Hyperschallgebiet hin etwas wächst, was nach der oben dargelegten Theorie (unter der Voraussetzung, daß die Relaxationszeit τ_2 wesentlich kleiner als der Kehrwert der Hyperschallfrequenzen ist, d. h. bei $\tau_2 \ll 2 \cdot 10^{-10}$ s) auch zu erwarten war. Bei Azeton dagegen fällt die Geschwindigkeit beim Übergang von $\nu = 7{,}3 \cdot 10^6$ s^{-1} zu $\nu = 5 \cdot 10^9$ s^{-1} von 1205 bis 978 m/s.

Dieses Ergebnis ist jedoch nicht als ein Beweis gegen die im vorigen Paragraphen dargelegte Theorie zu werten. Es ist einerseits dadurch zu erklären,

[1]) B. V. RAGHAVENDRA RAO, Nature **139**, 885, 1937; siehe auch B. V. RAGHAVENDRA RAO and D. S. SUBBA RAMAIYA, Phys. Rev. (2) **60**, 615, 1941; C. V. RAMAN and C. S. VENKATESWARAN, Nature **143**, 798, 1939.

daß die Relaxationszeit τ_2, von der diese Theorie handelt, für die beiden von RAO untersuchten Flüssigkeiten wesentlich kleiner ist als der Kehrwert der Grenzfrequenz der Hyperschallwellen, die mit der optischen Methode nachgewiesen werden können ($\tau_2 \ll 2 \cdot 10^{-10}$ s). Somit hat die von RAO gefundene Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz gar nichts mit der Theorie der Struktur- oder Temperaturzähigkeit zu tun.

Andererseits beweist eine ausführliche Analyse des Einflusses der Schwingungen der Temperatur auf die Ausbreitung der Schallwellen, daß die Rolle der Wärmeleitfähigkeit als eines Faktors, der die Schwingungen der Temperatur ausgleicht, mit Erhöhung der Schwingungsfrequenz, oder genauer: mit Verkleinerung der Wellenlänge der Schallwellen, zunimmt, da der Temperaturgradient zwischen benachbarten Kompressions- und Dilatationsbereichen dem Abstand zwischen diesen, d. h. der Hälfte der Wellenlänge λ, umgekehrt proportional ist. Bei hinreichend kleinem λ gleicht sich daher die Temperaturdifferenz zwischen den Kompressions- und den Dilatationsbereichen so schnell aus, daß die Schwingungen isothermen Charakter annehmen. Hierbei wird ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner, da der isotherme Kompressionsmodul kleiner ist als der adiabatische, der die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen bei niedrigen Frequenzen bestimmt.

Die Größe der Grenzfrequenz ν_0, unterhalb derer die Schallschwingungen adiabatisch und oberhalb derer sie isotherm verlaufen, kann qualitativ bestimmt werden, wenn man von den folgenden Überlegungen ausgeht:

Der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit wird durch einen „Temperaturleitfähigkeits"-Koeffizienten D charakterisiert, der gleich dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten $\varkappa$ dividiert durch die spezifische Wärme c_v (bei konstanter Dichte) ist und hier die gleiche Rolle spielt wie der Diffusionskoeffizient bei den Diffusionserscheinungen. Dimensionsmäßig stimmt dieser Koeffizient also mit dem Verhältnis des Quadrats der Wellenlänge λ zur Schwingungsdauer $\tau = 1/\nu$ überein. Daraus erklärt es sich, daß der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit auf die Ausbreitung von Schallwellen (in bezug auf Dispersion und Absorption) durch einen dimensionslosen Koeffizienten bestimmt wird, der gleich dem Verhältnis von D zu $\lambda^2/\tau = v^2/\nu$ ist, wobei v die Schallgeschwindigkeit $\nu \cdot \lambda$ ist. Ist dieser Koeffizient klein gegen Eins, so muß die Rolle der Wärmeleitfähigkeit relativ gering sein, so daß der Charakter der Schallschwingungen annähernd adiabatisch wird (vollständig adiabatisch werden sie nur für den Grenzfall $D \cdot \nu = 0$, d. h. $\nu \to 0$). Im anderen Grenzfalle dagegen nehmen die Schwingungen isothermen Charakter an. Die Grenzfrequenz, die dem Übergang von den niederfrequenten adiabatischen zu den hochfrequenten isothermen Schwingungen entspricht, wird folglich durch die Gleichung

$$\nu_0 \approx \frac{v^2}{D}$$

bestimmt.

Für die meisten festen und flüssigen Körper hat D bei Zimmertemperatur die Größenordnung 1 cm²/s. Setzen wir $v = 10^5$ cm/s, so erhalten wir $\nu_0 \approx 10^{12}\,\text{s}^{-1}$. Somit liegt die betrachtete Grenzfrequenz erheblich oberhalb der

Hyperschallfrequenzen, die RAO untersuchte, so daß die von ihm bei Azeton im Bereich von 10^{10} s^{-1} gefundene Abnahme der Schallgeschwindigkeit nicht mit der Theorie übereinstimmen kann.

Wir wollen nicht bei anderen möglichen Erklärungen der von RAO gefundenen Ergebnisse[1]) verweilen, sondern die Frage des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit auf die Ausbreitung der Schallschwingungen genauer betrachten[2]).

Wir werden die strukturellen Effekte und die thermischen Effekte vom KNESERschen Typ außer acht lassen, wir wollen jedoch berücksichtigen, daß die Schallschwingungen nicht vollständig adiabatisch verlaufen. Im allgemeinen Falle, bei endlichen Werten des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten $\varkappa$, ist die Bedingung, daß die Vorgänge adiabatisch sein sollen, die man in die Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{c_v}{T}\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

umschreiben kann, durch

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial V}{\partial t} + c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \nabla^2 T$$

zu ersetzen. Diese Gleichung drückt die Tatsache aus, daß die in der Zeiteinheit einem beliebigen Volumenelement des Körpers durch Wärmeleitung zugeführte Wärmemenge teilweise zur Erwärmung dieses Volumenelementes und teilweise für die äußere Arbeit verbraucht wird.

Wenn wir beachten, daß $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha K_0$ ist [Gleichung (20)], wobei α der Wärmeausdehnungskoeffizient und K_0 der isotherme Kompressionsmodul ist, und wenn wir $V = V_0(1 + s)$ und $T = T_0 + \theta$ setzen, können wir für kleine s und θ die vorige Gleichung in die Form

$$K_0 \alpha V_0 T_0 \frac{\partial s}{\partial t} + c_v \frac{\partial \theta}{\partial t} = \varkappa \nabla^2 \theta \tag{40}$$

umschreiben.

Für $\varkappa = 0$ geht diese Gleichung, unter Benutzung der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial t} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial t}$$

in die Beziehung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -K_1 \frac{\partial s}{\partial t}$$

über, wobei

$$K_1 = K_0\left(1 + \frac{V_0 K_0 \alpha^2 T_0}{c_v}\right)$$

der adiabatische Kompressionsmodul ist [vgl. Formel (20a)].

---

[1]) Vgl. W. L. GINSBURG, Ber. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR (В. Л. Гинзбург, ДАН СССР) **36**, 9, 1942.

[2]) Siehe J. W. RAYLEIGH. Theory of Sound, Bd. II, § 247.

Bei sinusförmigen Longitudinalwellen, die sich in Richtung der x-Achse ausbreiten, kann man alle kleinen Größen, darunter auch θ, als proportional zu $e^{i(\omega t + qx)}$ annehmen, wobei der Quotient ω/q die komplexe Ausbreitungsgeschwindigkeit v ist. In diesem Falle führt die Gleichung (40)[1]) auf die Beziehung

$$\theta = -\frac{f_0 s}{1 + \frac{Dq^2}{i\omega}} \tag{40a}$$

in der zur Abkürzung $f_0 = \frac{K_0 \alpha V_0 T_0}{c_v}$ gesetzt wurde. Bei $D = 0$ stimmt diese Relation überein mit (21a) für den Fall $\xi = 0$ und $\Delta T_e = \Delta T_i = \theta$.

Setzen wir dies auch in (21) ein, so erhalten wir

$$\Delta p = -K_0 s + K_0 \alpha \theta;$$

diese Beziehung ist eine Näherungsform der Gleichung

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

für kleine s und θ. Wir erhalten die übliche Beziehung zwischen der Druckänderung Δp und der relativen Volumenänderung s,

$$\Delta p = -Ls$$

mit dem komplexen Kompressionsmodul

$$L = K_0 \left(1 + \frac{f_0 \alpha}{1 + \frac{Dq^2}{i\omega}}\right), \tag{41}$$

der für $Dq^2/\omega \to \infty$ $(\omega \to 0)$ in den isothermen und für $Dq^2/\omega \to 0$ $(\omega \to \infty)$ in den adiabatischen übergeht.

Ist der Imaginärteil von L klein im Vergleich zum Realteil, so kann man die komplexe Geschwindigkeit $v = \omega/q$ als eine reelle Größe betrachten und aus der Grenzfrequenz bestimmen, die dem Übergang von adiabatischen zu isothermen Schwingungen entspricht, nach der Formel

$$\omega_0 = \frac{v^2}{D},$$

die praktisch mit der oben aus Dimensionsbetrachtungen gewonnenen Formel übereinstimmt.

Es ist zu beachten, daß in der Nähe dieser Grenzfrequenz neben einer negativen Dispersion der Geschwindigkeit (d. h. einer Verringerung der Geschwindigkeit bei Vergrößerung der Schwingungsfrequenz) eine zusätzliche Schallabsorption auftritt. Diese Absorption kann mit Hilfe der allgemeinen

---

[1]) [mit $D = x/c_v$ (d. Red. d. dtsch. Ausg.)].

Formeln des vorigen Paragraphen bestimmt werden, wenn man K_1 mit K_0, K_2 mit $K_0 f_0 \alpha$ und τ_2 mit $\frac{1}{D q^2}$ identifiziert. Hierbei besitzt τ_2 die Bedeutung einer Relaxationszeit für den Temperaturausgleichprozeß zwischen den Dilatations- und den Kompressionsbereichen der Wellen mit der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/q$. Der Absorptionskoeffizient für eine Wellenlänge Laufstrecke (der früher mit dem Buchstaben α bezeichnet wurde) ist für $\frac{D q^2}{\omega} = \frac{D\omega}{v^2} \ll 1$ gleich $\frac{\pi D \omega}{v^2} \cdot \frac{f_0 \alpha}{1 + f_0 \alpha}$ und im entgegengesetzten Grenzfall gleich $\frac{\pi v^2}{D\omega} f_0 \alpha$ [1]. Für $\omega = \omega_0$ erreicht er einen Maximalwert.

Die Tatsache, daß die „Hyperschallschwingungen" bei sehr hohen Frequenzen isothermen Charakter annehmen müssen, folgt unabhängig von der oben dargelegten formalen Theorie auch aus der Überlegung, daß der Begriff einer Temperatur, oder genauer: von gesetzmäßigen Änderungen der Temperatur, für sehr kleine Abstände und Zeitintervalle seinen Sinn verliert.

In der DEBYEschen Theorie der Wärmebewegung in festen (oder flüssigen) Körpern stellt man sich die Wärmebewegung in der Regel als Superposition harmonischer (d. h. linearer) Schwingungen vor, die sich in Form von elastischen oder „Schall"-Wellen ausbreiten. Die vorstehenden Überlegungen zeigen, daß die DEBYEsche „Schall"-Theorie der Wärmebewegung ein unvollständiges Bild der wirklichen Erscheinungen liefert, da sie nichtlineare Effekte, die zu einem Energieaustausch zwischen den verschiedenen Schwingungstypen führen, nicht berücksichtigt.

In einem makroskopisch homogenen Körper verursacht die Wärmebewegung Fluktuationen, d. h. örtliche und fortschreitende Änderungen seiner Eigenschaften. Beim festen Körper führen diese Fluktuationen — in Übereinstimmung mit der DEBYEschen Theorie — zu elastischen Longitudinalschwingungen, d. h. zu Dichteänderungen, die mit der Änderung des Drucks zusammenhängen, und zu Transversalschwingungen, d. h. zu veränderlichen Schubverformungen, die mit den Schubspannungen über die gewöhnlichen linearen Gleichungen der Elastizitätstheorie zusammenhängen. Die gesamte Wärmebewegung im festen Körper wird durch eine Superposition aller dieser Fluktuationen beschrieben. Die letzteren werden somit nicht als eine Folge der Wärmebewegung, sondern als deren mechanische „Bausteine" behandelt. Die Unvollständigkeit dieses Bildes geht aus der Tatsache hervor, daß es nicht erlaubt, die Temperaturschwankungen zu berechnen, die mit den Dichte- (oder Druck-) Änderungen, insbesondere im Bereich relativ langer Hyperschallwellen verknüpft sind. Diese Temperaturschwankungen können nicht in den Rahmen der DEBYEschen Theorie einbezogen werden, da diese eine rein mechanische Beschreibung der Wärmebewegung anstrebt. Eine genaue Beschreibung dieser Bewegung würde, wie oben bereits bemerkt wurde, die Einführung von nichtharmonischen Effekten erforderlich machen, die von der

---

[1] Im russischen Original steht hier fälschlich nur $\frac{\pi D \omega}{v^2}$ bzw. $\frac{\pi v^2}{D\omega}$ (d. Red. d. dtsch. Ausg.).

Nichtlinearität der Bewegungsgleichungen herrühren. Dies würde zu einer außerordentlichen Komplikation des mechanischen Bildes führen, zu einer Komplikation, die zwar zur Interpretation verschiedener kinetischer Effekte (wie z. B. der Wärmeleitung) erforderlich ist, die jedoch vom Standpunkt einer Theorie nur der reversiblen Prozesse, d. h. der Gleichgewichtseigenschaften, auch in dem Falle unnötig ist, wo diese — wie z. B. die Wärmeausdehnung — letzten Endes durch nichtharmonische Effekte verursacht sind.

Um diese Effekte zu berücksichtigen, ohne explizit die Komplikationen einzuführen, die mit einer rein mechanischen Beschreibung der Wärmebewegung verbunden sind, müssen wir diese Beschreibung ergänzen durch eine a priori-Einführung von Elementen der Wärmelehre in das Bild der Wärmebewegung.

Dies wurde zum Teil bereits im Kapitel III getan, wo bei der Ableitung des Ausdruckes für die freie Energie eines homogenen festen Körpers die Schwingungsfrequenzen als Funktionen seines Volumens und seiner Form behandelt wurden. Ersetzen wir das Volumen durch den Druck und führen wir außerdem die Temperatur oder die spezifische Entropie ein, dann werden die Schwingungsfrequenzen Funktionen der letzten beiden Parameter. Um ein vollständiges Bild der Wärmebewegung im festen Körper im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts zu geben, haben wir somit diese Bewegung zu behandeln als eine Superposition mechanischer (elastischer) Fluktuationen in Form von Schallwellen mit Wärmefluktuationen, die mit örtlichen Temperaturschwankungen oder Schwankungen der spezifischen Entropie zusammenhängen, die sich natürlich nicht in Form von Wellen ausbreiten können.

Diese Tatsache schließt die Möglichkeit nicht aus, die Größen ΔT oder ΔS (bei gegebenem mittleren Wert $\overline{T}$ der Temperatur des ganzen Körpers) als Funktionen der Koordinaten in Form von FOURIERreihen mit zeitabhängigen Koeffizienten zu behandeln, wie bei stehenden elastischen Wellen, jedoch nicht in harmonischer, sondern in aperiodischer Form.

Wir erhalten so Temperatur- und Entropie-„Wellen", die sich nicht wie elastische Wellen ausbreiten können, sondern, sowie sie erregt wurden, ohne irgendwelche wirklichen Schwingungen sofort wieder abklingen und im Raum unbeweglich bleiben.

Betrachten wir die Dichte ϱ des Körpers als eine Funktion des (örtlichen) Druckes p und der örtlichen Temperatur $T = \overline{T} + \Delta T$ oder der spezifischen Entropie $S = \overline{S} + \Delta S$, so führt eine Entwicklung von Δp und ΔT (oder ΔS) in eine FOURIERreihe zu einer analogen Entwicklung der Größe

$$\Delta \varrho = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_p \Delta T$$

oder

$$\Delta \varrho = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial S}\right)_p \Delta S,$$

wobei sich der erste (mechanische) Anteil in Form von fortschreitenden Wellen ausbreitet oder harmonisch schwingt mit einer Frequenz, die der-

jenigen Wellenlänge entspricht, die bei einer Behandlung der Wellen als stehende Wellen auftritt, während der zweite Anteil, der Wärmeanteil, nicht schwingt, sondern im Laufe der Zeit eine relativ langsame und unregelmäßige Änderung erfährt.

Kehren wir zur Frage der Lichtstreuung durch einen festen oder flüssigen (durchsichtigen) Körper zurück, so sehen wir, daß die am Anfang dieses Paragraphen dargelegte und auf eine Betrachtung allein der mechanischen Wellen (d. h. der Druckwellen) gegründete Theorie durch die Berücksichtigung der Temperaturwellen ergänzt werden muß. Sofern die Lichtstreuung direkt von den Dichtefluktuationen abhängt, letztere ihrerseits aber durch Änderungen des Druckes und der Temperatur oder der spezifischen Entropie verursacht werden, setzt sich das Licht, das in der gegebenen Richtung durch die Kompressions- und Dilatationswellen gestreut wird [deren Wellenlänge und Richtung durch die Gleichung (39) bestimmt werden], aus zwei Anteilen zusammen: einem mechanischen mit veränderter Frequenz, der bereits oben betrachtet wurde, und einem zusätzlichen Wärmeanteil, der die gleiche Frequenz wie das einfallende Licht hat, wobei die entsprechende RAYLEIGHlinie nicht verschoben, aber etwas verbreitert erscheint infolge der unregelmäßigen Änderungen der Amplitude der Wärme-„Wellen" mit der Zeit.

Diese Korrektur der BRILLOUINschen Theorie der Streuung des Lichtes durch feste Körper wurde von LANDAU und PLATSCHEK[1]) angegeben, die zeigten, daß diese Korrektur von besonders wesentlicher Bedeutung bei flüssigen Körpern ist, bei denen die Entropiefluktuationen außerordentlich viel größer sind als bei festen Körpern, und wo dementsprechend die Intensität der nichtverschobenen Komponente der RAYLEIGHlinie bedeutend größer als bei den festen Körpern ist.

Das Verhältnis der Intensität I_0 dieser nichtverschobenen Linie zur Intensität I_1 der beiden verschobenen Komponenten ist offensichtlich gleich dem Verhältnis der Quadrate des Wärmeanteils der Dichtefluktuationen $\Delta\varrho = \left(\frac{\partial\varrho}{\partial T}\right)_p \Delta T$ oder $\Delta\varrho = \left(\frac{\partial\varrho}{\partial S}\right)_p \Delta S$ und ihres mechanischen Anteils $\Delta\varrho = \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)_T \Delta p$. Wählen wir nach LANDAU und PLATSCHEK als unabhängige Veränderliche den Druck und die spezifische Entropie, und betrachten wir die Dichte oder das spezifische Volumen V als abhängige Veränderliche, so erhalten wir

$$(\Delta V)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p = -\frac{V_0}{K_S}\Delta p,$$

wobei K_S den adiabatischen Kompressionsmodul bezeichnet und

$$(\Delta V)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S$$

---

[1]) L. LANDAU u. G. PLATSCHEK, Phys. Z. Sowj. 5, 172, 1934.

ist. Letztere Beziehung folgt aus dem Differentialausdruck für die Enthalpie

$$dI = T\,dS + V\,dp\,.$$

Bezeichnen wir den Minimalwert der letzteren für das ganze System mit I_0, so erhalten wir ferner

$$(I - I_0)_S = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 I}{\partial p^2}(\Delta p)^2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 = \frac{1}{2}\frac{V_0}{K_S}(\Delta p)^2$$

und $$(I - I_0)_p = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 I}{\partial S^2}(\Delta S)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2 = \frac{1}{2}\frac{T}{c_p}(\Delta S)^2,$$

woraus

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} (\Delta p)^2 e^{-\frac{(I-I_0)_S}{kT}}\, d(\Delta p)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(I-I_0)_S}{kT}}\, d(\Delta p)} = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{kT}{V_0} K_S$$

folgt und

$$\overline{(\Delta S)^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} (\Delta S)^2 e^{-\frac{(I-I_0)_p}{kT}}\, d(\Delta S)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(I-I_0)_p}{kT}}\, d(\Delta S)} = c_p k\,.$$

Wir erhalten somit

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S^2 \overline{(\Delta S)^2}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^2 \overline{(\Delta p)^2}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}\,.$$

Wegen der Identitäten

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \qquad \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

und der thermodynamischen Gleichung $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ kann man diese Beziehung jedoch in die Form

$$\frac{I_0}{I_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

umschreiben.

Es gilt weiter

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

damit wird

$$\frac{I_0}{I_1} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right] \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

oder schließlich

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{K_T - K_S}{K_T} = \frac{c_v - c_p}{c_v},$$

wobei $K_T = - V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ der isotherme Kompressionsmodul ist.

Bei festen Körpern ist das Verhältnis $\frac{c_v - c_p}{c_v}$ sehr klein, während es bei Flüssigkeiten von der Größenordnung 1 ist, was die relativ große Intensität der in letzterem Falle zu beobachtenden nichtverschobenen Linie erklärt.

§ 10. Verallgemeinerung der NAVIER-STOKESschen Gleichungen der Hydrodynamik

Bei der Verallgemeinerung der Gleichungen der Elastizitätstheorie beschränkten wir uns im vorigen Paragraphen auf den Fall kleiner Deformationen, wobei wir die für Flüssigkeiten charakteristischen Bewegungen ausschlossen. Wir wollen nun zur Verallgemeinerung der Bewegungsgleichungen amorpher Körper von der anderen Seite ausgehen, d. h. nicht von der „festen“, sondern sozusagen von der „flüssigen“ Seite her. Hierzu führen wir anstelle des Verschiebungsfeldes u_i das Geschwindigkeitsfeld $v_i = du_i/dt$ ein, wobei wir diese Geschwindigkeiten als Funktionen der Koordinaten x_1, x_2, x_3 und der Zeit t betrachten. Eine solche Behandlung führt zu der gewöhnlichen EULERschen Form der Gleichungen der Hydrodynamik.

Die Gleichungen (23) schreiben sich nach Ausführung der genannten Substitution folgendermaßen[1]):

$$\varrho \frac{dv_i}{dt} = \varrho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \varrho \sum_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} v_k = \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial f_{ik}}{\partial x_k}, \tag{42}$$

wobei zu diesen Gleichungen noch eine Gleichung hinzuzufügen ist, die das Gesetz der Erhaltung der Masse ausdrückt:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \sum_k \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0. \tag{42a}$$

Unsere Aufgabe besteht darin, verallgemeinerte Beziehungen zwischen den Komponenten des Spannungstensors und den Komponenten v_i des Geschwindigkeitsvektors oder des Tensors der Deformationsgeschwindigkeit

$$\dot{s}_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)$$

[1]) Wie früher berücksichtigen wir die Einwirkung äußerer Kräfte nicht.

zu finden, ohne irgendwelche einschränkenden Annahmen über die Größe der Spannungen und insbesondere über eine Proportionalität des hydrostatischen Druckes p zur Größe der relativen Volumendeformation s einzuführen.

Im einfachsten Falle einer idealen Flüssigkeit, d. h. einer Flüssigkeit ohne Zähigkeit, wird dieses Problem bekanntlich durch die Beziehungen

$$f_{ik} = -\delta_{ik} p \tag{43}$$

gelöst, wobei der Druck durch die Zustandsgleichung

$$p = p(\varrho, T) \tag{43a}$$

als Funktion der Dichte und der Temperatur bestimmt wird. Zu dieser Gleichung ist noch eine Gleichung hinzuzufügen zur Bestimmung der Temperatur als eines neu in die Zustandsgleichungen eingeführten Parameters. Im betrachteten Falle besitzt diese Temperaturgleichung — wegen des Fehlens irgendwelcher anderer Kräfte außer den Druckkräften — folgende einfache Form:

$$T \frac{dS}{dt} = c_v \frac{dT}{dt} + p \frac{dV}{dt} = \operatorname{div}(\varkappa \nabla T), \tag{43b}$$

wobei $V = 1/\varrho$ das spezifische Volumen der Flüssigkeit ist, S ihre spezifische Entropie und $\varkappa$ die Wärmeleitfähigkeit (die sowohl von T als auch von V abhängen kann). Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß die Wärme, die durch Wärmeleitung einem gewissen (sich bewegenden) Volumenelement zugeführt wird, zur Erwärmung desselben und zum Leisten einer „äußeren" Arbeit, die mit der Ausdehnung dieses Volumenelementes zusammenhängt, verwandt wird.

Die Verallgemeinerung der vorstehenden Gleichungen zur Berücksichtigung der Zähigkeit der Flüssigkeit erfolgt gewöhnlich durch Hinzufügen des Gliedes $2\eta \dot{s}_{ik} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)$ zu dem Ausdruck (43). Für inkompressible Flüssigkeiten ist dies bereits hinreichend. Zur Berücksichtigung der Kompressibilität ist zu $-p$ noch ein Glied $\theta \dot{s}$ hinzuzufügen, so daß der vollständige Ausdruck für die Komponenten des Spannungstensors die Form

$$f_{ik} = \delta_{ik}(-p + \theta \dot{s}) + 2\eta \dot{s}_{ik}$$

annimmt, die sich von (27) nur dadurch unterscheidet, daß $\mathrm{L} \cdot s$ durch $-p$ ersetzt ist. Hierbei setzt man in der Regel $\theta = -\frac{2}{3}\eta$, was faktisch bedeutet, daß man von der Volumenzähigkeit absieht oder, mit anderen Worten, daß man die mittlere Normalspannung

$$f = \frac{1}{3}(f_{11} + f_{22} + f_{33})$$

mit dem negativen hydrostatischen Druck $-p$ gleichsetzt. In Wirklichkeit ist die Größe $-f$ die Summe aus dem hydrostatischen Druck, d. h. der elastischen Spannung, die durch die „Zustandsgleichung" (43a) bestimmt wird, und

dem „kinetischen Druck", der von der Volumenzähigkeit herrührt und gleich $\theta \dot{s}$ oder richtiger gleich $\left(\theta + \frac{2}{3}\eta\right) \dot{s}$ ist.

Sofern die Flüssigkeiten eine geringe Kompressibilität besitzen und nicht zu großen Drucken unterworfen werden, könnte der hydrostatische Druck wie früher proportional zur relativen Volumenänderung angenommen werden, d. h. durch die Formel $p = -K_0 \cdot s$ bestimmt werden, worin K_0 den gewöhnlichen statischen Kompressionsmodul bedeutet, der — außer in dem im vorigen Paragraphen betrachteten Fall schneller Schwingungen — mit dem isothermen Kompressionsmodul gleichgesetzt und als temperaturunabhängig angenommen werden könnte. Unter diesen Bedingungen würde auch die Notwendigkeit für die Einführung der Temperatur und der zusätzlichen Gleichung (43b) oder ihrer Verallgemeinerung zur Bestimmung der Temperatur wegfallen. Trotz seiner prinzipiellen Einfachheit und praktisch völlig zureichenden Genauigkeit wird ein derartiger Ansatz in der modernen Hydrodynamik nicht benutzt, weil er auf zwei besonders einfache und wichtige Fälle nicht angewendet werden kann, nämlich auf die stark kompressiblen Flüssigkeiten, die vom phänomenologischen Standpunkt aus Gase sind, und auf die inkompressiblen Flüssigkeiten, die eine gewisse Idealisierung der gewöhnlichen Flüssigkeiten darstellen, die für alle Fälle mit Ausnahme der Fortpflanzung von elastischen Longitudinalwellen hinreicht.

Im letzten Falle fallen die Zustandsgleichung (43a) und die Temperaturgleichung (43b) weg. Die Bewegungsgleichung (42) dient dann zusammen mit (43) faktisch zur Bestimmung des Druckes, während die Bewegung selbst, d. h. das Geschwindigkeitsfeld, aus der Inkompressibilitätsbedingung $\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0$, die aus der Massenkontinuitätsgleichung (42a) für $\varrho = \text{const}$ folgt, und den Rand- und Anfangsbedingungen ermittelt wird. Der so erhaltene Druck p muß nicht unbedingt mit dem hydrostatischen (d. h. dem elastischen) Druck übereinstimmen. Er ist im allgemeinen als die Summe des hydrostatischen und des kinetischen Druckes, der von der nicht explizit berücksichtigten Volumenzähigkeit herrührt, zu betrachten.

Wir untersuchen die Frage der Verallgemeinerung der Bewegungsgleichungen für diesen einfachsten und typischen Fall praktisch inkompressibler Flüssigkeiten. Die zugehörige klassische Bewegungsgleichung besitzt die Form:

$$\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathfrak{v} - \nabla U, \tag{44}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0. \tag{44a}$$

Das letzte Glied der rechten Seite von (44) berücksichtigt die Einwirkung äußerer Kräfte; U ist die potentielle Energie dieser Kräfte, bezogen auf die Volumeneinheit (d. h. auf die Masse ϱ) der Flüssigkeit.

Die Gleichung (44) berücksichtigt nicht die Schubelastizität der Flüssigkeit, die unter den gewöhnlichen Bedingungen durch ihre Liquidität verdeckt wird, bei großen Werten des Zähigkeitskoeffizienten η aber sehr merklich in Erscheinung treten kann. Der Einfluß dieser Schubelastizität wurde, zusammen

mit dem Einfluß der Zähigkeit auf die Tangentialkomponenten des Spannungstensors, von uns bereits in einem früheren Paragraphen gefunden und durch die Beziehung (29) ausgedrückt.

Für unseren Zweck ist übrigens die dieser Gleichung äquivalente Relation

$$\dot{\tau}_{ik} = \frac{1}{2\eta} \cdot A\psi_{ik}$$

geeigneter, die nicht den Verformungstensor τ_{ik} selbst, sondern seine Ableitung nach der Zeit enthält. Aus dieser Beziehung folgt, daß die gesuchte Verallgemeinerung der Bewegungsgleichungen darauf hinausläuft, die „Liquidität" $1/\eta$ der Flüssigkeit zu ersetzen durch das Produkt derselben mit dem Operator $A = 1 + \tau \frac{d}{dt} = 1 + \frac{\eta}{G} \frac{d}{dt}$ oder, mit anderen Worten, $1/\eta$ durch den Operator

$$\frac{1}{\eta} + \frac{1}{G} \frac{d}{dt}$$

zu ersetzen.

Es ist zu beachten, daß unter $\frac{d}{dt}$ die vollständige oder „substantielle" Ableitung nach der Zeit zu verstehen ist, die sich nicht auf einen gegebenen Punkt des Raumes, sondern auf ein gegebenes Teilchen der bewegten Flüssigkeit bezieht.

Wir schreiben die Gleichung (44) in der Form

$$\nabla^2 \mathfrak{v} = \frac{1}{\eta} \left[\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \nabla (p + U) \right]$$

und kommen so zu folgender Verallgemeinerung dieser Gleichung

$$\nabla^2 \mathfrak{v} = \frac{1}{\eta} A \left[\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \nabla (p + U) \right] \tag{45}$$

oder $$\eta \nabla^2 \mathfrak{v} = \varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \nabla (p + U) + \tau \varrho \frac{d^2 \mathfrak{v}}{dt^2} + \tau \frac{d}{dt} \nabla (p + U). \tag{45a}$$

Hierbei wird die vollständige Ableitung nach der Zeit $\frac{d}{dt}$ in bekannter Weise durch die partiellen Ableitungen definiert, d. h. es ist

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + (\mathfrak{v} \nabla) F,$$

wenn F eine beliebige skalare oder vektorielle Größe ist. Es gilt demnach

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} + (\mathfrak{v} \nabla) \mathfrak{v},$$

$$\frac{d^2 \mathfrak{v}}{dt^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{v}}{dt^2} + \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} \nabla \right) \mathfrak{v} + 2 (\mathfrak{v} \nabla) \frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} + (\mathfrak{v} \nabla) \left[(\mathfrak{v} \nabla) \mathfrak{v} \right]$$

und $$\frac{d}{dt} \nabla (p + U) = \nabla \frac{\partial (p + U)}{\partial t} + (\mathfrak{v} \nabla) \nabla (p + U).$$

Für den einfachsten Fall einer bereits entstandenen (stationären) Strömung geht die Gleichung (45a) in folgende relativ einfache Form über:

$$\eta \nabla^2 \mathfrak{v} = \varrho (\mathfrak{v} \nabla) \mathfrak{v} + \nabla (p + U) + \tau \varrho (\mathfrak{v} \nabla) [(\mathfrak{v} \nabla) \mathfrak{v}] + \tau (\mathfrak{v} \nabla) \nabla (p + U). \quad (46)$$

Erfolgt die Bewegung der Flüssigkeit sehr langsam, so kann man die hinsichtlich der Geschwindigkeit quadratischen und vor allem die kubischen Glieder vernachlässigen (ebenso wie dies in der gewöhnlichen STOKESschen Theorie des langsamen Fließens einer zähen Flüssigkeit getan wird), so daß die vorstehende Gleichung auf die noch einfachere Form

$$\eta \nabla^2 \mathfrak{v} = \nabla (p + U) + \tau (\mathfrak{v} \nabla) \nabla (p + U) = [1 + \tau (\mathfrak{v} \nabla)] \nabla (p + U) \quad (46\,\text{a})$$

führt.

Wir wollen nicht bei einer Untersuchung dieser Gleichung verweilen, sondern betrachten nun, in welcher Weise eine weitere Verallgemeinerung der Gleichung (45) vorgenommen werden kann, die auch die reversible Liquidität berücksichtigt.

Hierzu gehen wir von der Beziehung $\psi_{ik} = 2M\tau_{ik}$ mit der erweiterten Definition des Operators M nach Formel (30a) aus. Die vorstehende Beziehung kann man dann folgendermaßen umschreiben:

$$\dot{\tau}_{ik} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} M^{-1} \psi_{ik} = \frac{1}{2\tau_1} (A_1 - 1) M^{-1} \psi_{ik}$$

oder, gemäß (30a) und wegen $G_1 \tau_1 = \eta_1$:

$$\dot{\tau}_{ik} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\tau_1} (A_1 - 1) \left[G_1 + G_2 (1 - A_2^{-1}) \right]^{-1} \right\} \psi_{ik}.$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die gesuchte Verallgemeinerung der Bewegungsgleichung einer inkompressiblen Flüssigkeit, die beide Formen der Liquidität (die irreversible und die reversible) und die Schubelastizität berücksichtigt, aus der Gleichung (45) erhalten werden kann, wenn man den Operator $A = A_1$ durch den Operator

$$B = 1 + G_1 (A_1 - 1) \left[G_1 + G_2 (1 - A_2^{-1}) \right]^{-1} \quad (47)$$

ersetzt. Diese Gleichung schreibt sich dann in der Form

$$\eta_1 \nabla^2 \mathfrak{v} = B \left[\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \nabla (p + U) \right]. \quad (47\,\text{a})$$

Wir wollen uns hier nicht mit der Lösung dieser Gleichung beschäftigen. Diese Aufgabe enthält große Schwierigkeiten, die ich bisher selbst für die einfachsten Fälle nicht überwinden konnte.

V. ORIENTIERUNG UND DREHBEWEGUNG DER MOLEKÜLE IN FLÜSSIGKEITEN

§ 1. Der Charakter der Drehbewegung kleiner und großer Moleküle

Wie bereits im III. Kapitel (§ 1) erwähnt wurde, besitzt die Drehbewegung der Moleküle auch in relativ einfachen (zweiatomigen) Flüssigkeiten bei nicht zu hohen Temperaturen im Prinzip den Charakter von Drehschwingungen um Gleichgewichtsorientierungen, die durch die Einwirkungen der umgebenden Moleküle bestimmt werden und die sich im Laufe der Zeit sprunghaft ändern. Hierbei ist die Zeit τ, in der die Gleichgewichtsorientierung unverändert bleibt, in der Regel groß im Vergleich zur Schwingungsdauer τ_0 der Drehschwingungen und ist mit dieser durch eine Beziehung der gleichen Form

$$\tau = \tau_0 \, e^{\frac{U}{kT}}$$

verknüpft, wie sie bei der Translationsbewegung der Moleküle einer Flüssigkeit gilt. Nur im Grenzfall solcher Temperaturen, für die kT mit der Aktivierungsenergie U vergleichbar wird, die zu einer Änderung der Orientierung der Moleküle notwendig ist, kann die Drehbewegung der letzteren den Charakter einer freien Rotation annehmen, wie dies bei gasförmigen Körpern der Fall ist. Der Unterschied zwischen der Rotations- und der Translationsbewegung der Moleküle in Flüssigkeiten besteht von diesem Standpunkt aus darin, daß sich die Moleküle bei den sprunghaften Änderungen der Gleichgewichtsorientierung (wenigstens bei relativ einfachen Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen) um große Winkel drehen können, während sprunghafte Änderungen der Gleichgewichtslagen der Molekülschwerpunkte stets nur um sehr kleine Strecken (in der Größenordnung 10^{-8} cm) erfolgen können. Dadurch erhält die Translationsbewegung der Moleküle den Charakter einer BROWNschen oder Diffusionsbewegung, auf die die gewöhnliche makroskopische Diffusionstheorie anwendbar ist. Würden die Moleküle aus ihren Ausgangslagen in sehr weit von diesen entfernte neue Gleichgewichtslagen überspringen, so hätte ihre „Diffusion" keinen differentiellen Charakter mehr, d. h. sie würde nicht durch Differentialgleichungen, sondern durch Integralgleichungen beschrieben, und es wäre kein Anlaß zur Einführung der Vorstellung von Reibungskräften, die der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit der Teilchen proportional sind[1]).

Gerade ein derartiges Verhalten liegt nun offensichtlich bei der Drehbewegung der Moleküle vor. Diese Drehbewegung kann einen differentiellen Charakter, der der Drehbewegung BROWNscher Teilchen ähnlich ist, nur bei Flüssigkeiten mit komplizierten Molekülen großer Abmessungen besitzen, deren Drehschwingungen um die Gleichgewichtsorientierungen bei

---

[1]) Einem solchen Fall begegnet man z. B. bei der Untersuchung der Streuung von Neutronen oder Photonen in materiellen Körpern.

relativ langsamen Veränderungen der letzteren verlaufen. Bei Flüssigkeiten mit einfachen Molekülen kleiner Abmessungen muß die „Rotations-Diffusion“ (oder „-Selbstdiffusion“), sofern man allgemein von einer solchen sprechen kann, den Charakter von schroffen Drehungen besitzen, mit denen man unmöglich die Vorstellung irgendwelcher Rotationsreibung verbinden kann.

Es ist noch zu bemerken, daß die „differentielle“ Rotationsdiffusion, wie sie bei der BROWNschen Drehbewegung vorliegt, im einfachsten Fall zu einer bestimmten Achse symmetrischer Teilchen auf die gewöhnliche Translationsdiffusion von Punkten auf der Oberfläche der Einheitskugel zurückgeführt werden kann, wenn jeder dieser Punkte ein im Kugelmittelpunkt liegendes Teilchen darstellt, dessen verlängerte Achse die Einheitskugel in diesem Punkt schneidet.

Beschränkt man sich auf einen kleinen Bereich der Kugelfläche, so kann man zum Darstellen der Verteilung der Teilchen (genauer: ihrer Achsen) auf die verschiedenen Richtungen rechtwinklige Koordinaten auf der dem Kugelbereich entsprechenden Tangentialebene einführen und die Veränderungen der betrachteten Verteilung beim Fehlen äußerer Kräfte durch die gewöhnliche zweidimensionale Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right) \tag{1}$$

beschreiben. Dabei ist $f(x, y)\,dx\,dy$ die Anzahl der Teilchen, deren Achsen in dem Raumwinkel liegen, der dem Kugelbereich $dxdy$ entspricht. D ist der Koeffizient der Rotationsdiffusion. Beim Vorhandensein äußerer Kräfte mit einem Moment M wird sich die Achse eines jeden Moleküls in einer Ebene, in der die Richtung der Kraft liegt, mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega = \alpha M$ drehen. Dabei könnte der Koeffizient α die „Drehbeweglichkeit“ des Teilchens genannt werden. Dieser Koeffizient ist mit dem Koeffizienten der Rotationsdiffusion durch die EINSTEINsche Beziehung

$$\alpha = \frac{D}{kT} \tag{1a}$$

verknüpft. Man sieht dies leicht durch Überlegungen, die den entsprechenden Ansätzen für den Fall der BROWNschen Translationsbewegung völlig analog sind.

Diese Vorstellungen und Beziehungen können auf die Drehbewegung von Flüssigkeitsmolekülen nur dann angewandt werden, wenn letztere hinreichend groß sind. Im anderen Falle muß die Vorstellung der differentiellen Selbstdiffusion durch die einer „integralen“ Dreh- oder Orientierungsdiffusion ersetzt werden, die durch „plötzliche“ Schwenkungen der Molekülachsen unter Änderung der Gleichgewichtsorientierungen, um die sie während des größten Teiles der Zeit Drehschwingungen ausführen, charakterisiert wird.

Selbstverständlich tritt dieses Verhalten nur solange auf, wie $kT \ll U$ ist. Je näher kT dem Wert U kommt, um so mehr nähert sich die Drehbewegung der Moleküle der freien Bewegung, und die von diesen Molekülen gebildete Flüssigkeit nimmt einen mehr und mehr ausgeprägt „gasförmigen“ Charakter

an. Es ist noch hervorzuheben, daß dabei die Flüssigkeit hinsichtlich der Translationsbewegung der Moleküle „festkörperartig" bleiben kann. Ja, in bestimmten Fällen, so anscheinend beim Wasserstoff, kann eine freie Drehbewegung der Moleküle sogar, wie von PAULING bemerkt wurde, im kristallinen Zustand auftreten (siehe Kapitel II, § 5)[1]. Umgekehrt behält die Drehbewegung der Moleküle bei Stoffen, die flüssige Kristalle bilden können, den Charakter von Drehschwingungen auch bei Temperaturen etwas oberhalb der Schmelztemperatur bei.

Bei hinreichend hohen Temperaturen und bei kleinen Drucken, die die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten nicht behindern, nähert sich die Drehbewegung der Moleküle in beliebigen Flüssigkeiten der freien Rotation. Diese Tatsache tritt in der Verringerung des Rotationsanteiles der spezifischen Wärme von 4 auf 2 cal/mol bei zweiatomigen Molekülen und von 6 auf 3 cal/mol bei dreidimensionalen Molekülen in Erscheinung, ganz analog der Abnahme der den drei Freiheitsgraden der Translationsbewegung der Schwerpunkte entsprechenden spezifischen Wärme von 6 auf 3 cal/mol, wenn diese Bewegung durch Temperaturerhöhung den Schwingungscharakter mehr und mehr verliert.

Es ist zu beachten, daß es sich hier um die spezifische Wärme bei konstantem Volumen handelt; die spezifische Wärme bei konstantem Druck nimmt bei vielen Flüssigkeiten und steigender Temperatur nicht nur nicht ab, sondern wächst im Gegenteil stetig mit steigender Temperatur, mitunter bis zum kritischen Punkt. Dies ist durch die Vergrößerung ihres Ausdehnungskoeffizienten und die Verkleinerung des Kompressionsmoduls bei isobarer Erwärmung zu erklären. (Wir erinnern daran, daß $c_p - c_v = V k \alpha^2$ gilt.)

Bei stabförmigen Molekülen (Paraffine, flüssige Kristalle) oder bei Molekülen mit Scheibenform (Benzol, Naphthalin und andere) kann der Übergang von Drehschwingungen zu freier Rotation, den man als „Orientierungsverdampfung" des entsprechenden Körpers bezeichnen könnte, für die verschiedenen Drehachsen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. So beginnt diese „Orientierungsverdampfung" z. B. für Paraffine zuerst bei der Längsachse, für die die Aktivierungsenergie relativ klein ist (wie dies aus der Erscheinung des „Orientierungsschmelzens" von Paraffinkristallen unterhalb der gewöhnlichen Schmelztemperatur hervorgeht), und erst danach für die Querachsen.

Im weiteren beschränken wir uns auf die Betrachtung von Stoffen mit einfachen Molekülen, die eine Symmetrieachse besitzen, um die entweder gar keine Drehung (wie beispielsweise bei den zweiatomigen Molekülen) oder nur eine solche Drehung stattfindet, die keine wesentliche Rolle spielt. Hierbei betrachten wir in erster Linie Dipolstoffe, deren Moleküle ein konstantes elektrisches Moment p in Richtung der Symmetrieachse besitzen.

---

[1]) Diese Frage kann nicht eindeutig geklärt werden, da die Quanteneffekte bei Wasserstoff in der Nähe der Schmelztemperatur (14 °K) stark ausgeprägt sind. Die molekulare spezifische Wärme c_p des Wasserstoffs beträgt hierbei 1,35 im festen und 3,22 im flüssigen Zustand. Die spezifische Wärme von flüssigem H_2 bei konstantem Volumen beträgt 2,5.

Die Möglichkeit der Einwirkung auf solche Moleküle mit einem homogenen elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ gestattet die Fragen, die mit ihrer gegenseitigen Orientierung und der Drehbewegung in Flüssigkeiten zusammenhängen, wesentlich vollständiger zu untersuchen, als dies allein aufgrund der Wärmeeigenschaften geschehen kann. Von besonderem Interesse sind hierbei die Erscheinungen der elektrischen Polarisation und der dielektrischen Verluste der Dipolflüssigkeiten bei schnell veränderlichen elektrischen Feldern, da bei diesen Erscheinungen nicht nur die Gleichgewichtseigenschaften, die nicht von der „Orientierungsrelaxationszeit“ τ abhängen, sondern auch die kinetischen Eigenschaften in Erscheinung treten, die hauptsächlich von dieser Relaxationszeit abhängen.

Bevor wir zur quantitativen Untersuchung dieser Eigenschaften übergehen, können wir feststellen, daß bei großen, sich langsam drehenden Molekülen elektrische Schwingungen mit einer Schwingungsdauer, die kleiner als die Relaxationszeit ist, auf die Flüssigkeit den gleichen Einfluß ausüben, als ob die Gleichgewichtsorientierungen beim Fehlen äußerer Kräfte unverändert blieben. Dieser Einfluß führt unter diesen Bedingungen zu kleinen Auslenkungen der Molekülachsen aus ihren Gleichgewichtsorientierungen, analog den elastischen Verschiebungen der Teilchen eines festen Körpers unter der Wirkung äußerer Kräfte. Ist die Schwingungsdauer der elektrischen Schwingung groß im Vergleich zu τ, dann äußert sich die Wirkung des elektrischen Feldes in einer vorzugsweisen Drehung der Gleichgewichtsorientierungen in die Richtung des äußeren Feldes. Letzteres verursacht demnach eine Art „Orientierungsfließen“ der Flüssigkeit, das dem gewöhnlichen, durch die Einwirkung konstanter oder langsam veränderlicher Tangentialspannungen hervorgerufenen Fließen analog ist. Der Unterschied besteht nur darin, daß das gewöhnliche (Translations-) Fließen unbegrenzt fortschreiten kann, während das Orientierungsfließen auf eine Drehung der Moleküle um maximal 180° begrenzt ist.

Der dargelegte Unterschied zwischen „orientierungselastischem“ und „orientierungsfluidem“ (oder „orientierungszähem“) Verhalten der Dipolflüssigkeiten in schnell und in langsam schwingenden elektrischen Feldern kann jedoch nur bei Flüssigkeiten mit großen, sich langsam drehenden Molekülen auftreten. Dipolflüssigkeiten mit kleinen, sich schnell drehenden Molekülen verhalten sich sowohl bei schnell veränderlichen wie auch bei konstanten elektrischen Feldern orientierungselastisch[1]).

§ 2. Polarisation der Dipolflüssigkeiten im konstanten elektrischen Feld (alte und neue DEBYEsche Theorie)

Nach der alten DEBYEschen Theorie, die eine Übertragung der LANGEVINschen Theorie des Paramagnetismus auf die elektrischen Polarisations-

---

[1]) Dieser Umstand wurde, wie unten ausführlich dargelegt werden wird, von DEBYE nicht bemerkt. Dies führte ihn zu einer Reihe von Widersprüchen bei der neuesten Entwicklung seiner alten Polarisationstheorie der Dipolflüssigkeiten.

erscheinungen der Dipolstoffe darstellt, hat das elektrische Moment der Volumeneinheit eines solchen Stoffes in einem elektrischen Feld E den Wert

$$P = P_0 L\left(\frac{pE_e}{kT}\right), \tag{2}$$

wobei $P_0 = pn$ der Maximalwert von P bei der „Sättigung" ist (p stellt das Moment eines Moleküls, n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit dar). E_e ist das effektive elektrische Feld, das auf eines der Moleküle einwirkt und von DEBYE nach der Formel von LORENTZ

$$E_e = E + \frac{4\pi}{3} P \tag{2a}$$

bestimmt wurde.

$L(x)$ bezeichnet die LANGEVIN-Funktion $\operatorname{Cotg} x - 1/x$. Für kleine x ist diese näherungsweise gleich $x/3$, so daß in diesem Falle

$$P = \frac{p^2 n}{3kT} E_e \tag{3}$$

gilt. Nach (2a) folgt dann

$$P = \frac{\frac{p^2 n}{3kT}}{1 - \frac{4\pi}{3}\frac{p^2 n}{3kT}} E,$$

woraus sich die folgende, gut bekannte Formel für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \frac{E + 4\pi P}{E}$ eines Dipolstoffes ergibt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{9}\frac{p^2 n}{kT}. \tag{3a}$$

Die letzten beiden Formeln sind nur für relativ kleine Werte von P anwendbar, die schwachen elektrischen Feldern entsprechen (E darf nicht größer als einige tausend Volt pro cm sein). Bei weiter anwachsendem E beginnt der „Sättigungseffekt" in Erscheinung zu treten, d. h. P nähert sich dem konstanten Grenzwert P_0. Dieser Effekt kommt in einer Verkleinerung der Dielektrizitätskonstanten (die in der Grenze für $E \to \infty$ gegen Eins geht) zum Ausdruck. Entwickeln wir die Funktion $L(x)$ in eine Reihe nach Potenzen von x und beschränken wir uns auf die ersten beiden Glieder von erster und dritter Ordnung, so erhalten wir für die Dielektrizitätskonstante ein Korrekturglied, das proportional zu E^2 ist und durch folgende Formel bestimmt wird:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{4\pi}{15} n \frac{p^4}{k^3 T^3}\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^4 E^2. \tag{3b}$$

Die Formeln (3a) und (3b) stimmen quantitativ ausgezeichnet mit den Versuchsergebnissen für Dipolgase überein (für die sich diese Formeln stark vereinfachen, da man hier E_e mit E gleichsetzen, d. h. $\varepsilon + 2$ durch den Wert 3

ersetzen kann). Bei einer Anwendung der Formeln auf Dipolflüssigkeiten erhält man in der Regel nur eine qualitative Übereinstimmung mit dem Versuch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von ε und der Abhängigkeit der Größe $\Delta\varepsilon$ von T und E. Zugleich treten jedoch starke Unterschiede zwischen den Werten für das elektrische Moment p der Moleküle ein und desselben Stoffes im flüssigen und im gasförmigen Zustand auf, wenn man diese nach Formel (3a) berechnet. Gleiche Unterschiede treten auch zwischen den Werten von p für ein und dieselbe Flüssigkeit auf, wenn man die Werte von p einmal für schwache Felder nach der Formel (3a) und das andere Mal für starke Felder nach der Formel (3b) berechnet.

So ist beispielsweise das Dipolmoment von Wasserdampfmolekülen nach der Formel (3a) oder nach der vereinfachten Formel $\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{3}\frac{np^2}{kT}$ gleich $1{,}84 \cdot 10^{-18}$, während man für die Moleküle des flüssigen Wassers nach der gleichen Formel (3a) den Wert $0{,}9 \cdot 10^{-18}$ erhält, der etwa halb so groß wie der erste Wert ist. Setzt man ferner den letzteren Wert von p in die Formel (3b) ein, so erhält man für $E = 10^5$ V/cm die Größe $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -3{,}87$, während die experimentell gemessene relative Abnahme der Dielektrizitätskonstanten des Wassers in diesem Falle gleich $1{,}1 \cdot 10^{-3}$, d. h. um das Dreieinhalbtausendfache kleiner als der theoretische Wert ist.

Könnte man den Unterschied der aus der Formel (3a) für den gasförmigen und den flüssigen Zustand erhaltenen Werte im Prinzip durch eine Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle in „astatische Paare" mit entgegengesetzt gerichteten Momenten erklären, so ist der Unterschied zwischen den Werten für p, die man für die gleiche Flüssigkeit aus den Formeln (3a) und (3b) erhält, nur auf einen inneren Widerspruch zurückzuführen. Dieser Widerspruch zeugt von der Unrichtigkeit der Ausgangsvorstellungen der alten DEBYEschen Theorie, die auf die Formel (2) führten.

Diese Tatsache wurde 1935 von DEBYE selbst festgestellt, der seine alte Theorie durch eine bessere Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Flüssigkeit zu vervollständigen suchte[1]). In der alten Theorie lief die Berücksichtigung dieser Wechselwirkung darauf hinaus, daß die mittlere, in der Flüssigkeit wirkende Feldstärke $\mathfrak{E}$ durch die effektive Feldstärke nach (2a) ersetzt wurde. Das Wesen dieser Operation besteht darin, daß sich die Moleküle gegenseitig helfen, sich in die Richtung des äußeren Feldes einzustellen, und somit die orientierende Wirkung des letzteren verstärken. Fehlt das äußere Feld, so verschwindet ihre gegenseitige orientierende Wirkung.

Wie wir wissen, kann in diesem Falle nur die gegenseitige orientierende Wirkung der Moleküle in einer bestimmten bevorzugten Richtung verschwinden. Hierbei erfährt jedoch jedes der Moleküle auch weiterhin von seiten der umgebenden Moleküle eine starke orientierende Wirkung, die

---

[1]) P. DEBYE, Phys. Zs. **36**, 193, 1935.

dazu führt, daß seine Drehbewegung größtenteils in Drehschwingungen mit kleiner Amplitude um eine bestimmte momentane Gleichgewichtsorientierung besteht. Der Mittelwert des das Molekül ausrichtenden „inneren" oder „lokalen" Feldes F, das durch die umgebenden Moleküle hervorgerufen wird, ist hierbei so groß, daß das Produkt pF größer (und sogar wesentlich größer) als kT ist. Berücksichtigen wir, daß F in der Größenordnung von p/r^3 liegt, wobei r der Abstand zwischen benachbarten Molekülen ist ($\approx 2.10^{-8}$ cm), d. h. $F \approx 10^{-18}/10^{-23} = 10^5$ CGS Einh. (oder 3.10^7 V/cm) ist, so sehen wir, daß $pF \approx 10^{-13}$, d. h. annähernd 10mal größer als kT (bei Zimmertemperatur) ist. Somit ist die Bedingung $pF \gg kT$ im allgemeinen erfüllt. Da die stärksten äußeren Felder, die wir herstellen können, außerordentlich klein im Vergleich zu diesem inneren Feld sind, läuft ihre Wirkung — nach DEBYE — auf eine unbedeutende Drehung der Gleichgewichtsorientierung, die durch die Richtung von $\mathfrak{F}$ bestimmt wird, in die Richtung des äußeren Feldes $\mathfrak{E}$ hinaus. Diese kleinen Drehungen der Moleküle (oder richtiger: ihrer Gleichgewichtsorientierungen) in die Richtung auf $\mathfrak{E}$ hin bilden nun die von dem äußeren Feld herrührende Polarisation des Körpers.

Aus diesem Grunde behandelt DEBYE in seiner neuen Theorie jede Dipolflüssigkeit als einen „orientierungselastischen" oder „orientierungsfesten" Körper und berücksichtigt die Möglichkeit der Effekte des „Orientierungsfließens" oder der „Orientierungszähigkeit" gar nicht. Aus seinen Vorstellungen über eine erschwerte Drehbewegung der Moleküle, die die von uns im vorigen Paragraphen entwickelten Gedanken schematisch wiedergeben, folgt der Ausschluß dieser Möglichkeit jedoch durchaus nicht.

Weiter behandelte DEBYE in der 1912 entwickelten Theorie der Polarisation von Dipolflüssigkeiten in veränderlichen elektrischen Feldern alle Dipolflüssigkeiten als „orientierungsfluide" Körper, wobei er die Möglichkeit von „orientierungselastischen" Effekten völlig unberücksichtigt ließ. Der Versuch, rein äußerlich diese Effekte zu vereinigen, der von ihm gemeinsam mit RAMM 1937 [1]) wiederum für beliebige Dipolflüssigkeiten unternommen wurde, ist, wie wir unten sehen werden, in sich nicht widerspruchsfrei und führt zu falschen Ergebnissen.

Wie von uns im vorigen Paragraphen dargelegt wurde, ist die DEBYEsche Vorstellung, daß alle Effekte mit Ausnahme der orientierungselastischen fehlen, auf Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen, und die Vorstellung, daß alle Effekte mit Ausnahme der orientierungszähen fehlen, auf Flüssigkeiten mit großen Molekülen beschränkt. Im letzteren Falle bleibt, wie unten ausführlich gezeigt werden wird, die alte DEBYEsche Theorie gültig (mit einer Reihe von Korrekturen, die nicht mit den orientierungselastischen Effekten zusammenhängen). Die neue DEBYEsche Theorie, die auf einer Berücksichtigung allein der orientierungselastischen Effekte beruht, kann nur auf Dipolflüssigkeiten mit kleinen Molekülen angewendet werden, die nicht zu einer differentiellen Rotationsdiffusion fähig sind.

---

[1]) P. DEBYE und W. RAMM, Ann. d. Phys. 28, 28, 1937.

Zum besseren Verständnis der Dinge geben wir zunächst eine vereinfachte Formulierung der neuen DEBYEschen Theorie, die für den Fall richtig ist, daß pE klein im Vergleich zu kT und kT klein gegenüber pF ist.

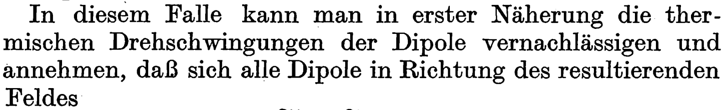


Abb. 35

In diesem Falle kann man in erster Näherung die thermischen Drehschwingungen der Dipole vernachlässigen und annehmen, daß sich alle Dipole in Richtung des resultierenden Feldes

$$\mathfrak{F}' = \mathfrak{F} + \mathfrak{E}_e$$

einstellen, wobei wir $\mathfrak{E}_e$ wie früher mit dem mittleren Feld $\mathfrak{E}$ durch die LORENTZsche Beziehung verknüpfen. (Dadurch berücksichtigen wir denjenigen Anteil des Effektes der gegenseitigen Orientierung der Moleküle, der mit ihrer vorzugsweisen Orientierung in Richtung des mittleren Feldes $\mathfrak{E}$ zusammenhängt.)

Wir bezeichnen mit θ, θ' und φ die Winkel zwischen den Vektoren $(\mathfrak{E}_e, \mathfrak{F})$, $(\mathfrak{E}_e, \mathfrak{F}')$ und $(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}')$ (Abb. 35).

Die Bedingung der Gleichheit der Drehmomente, die im Gleichgewicht auf einen ausgerichteten Dipol von den Feldern $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{E}_e$ ausgeübt werden, wird durch die Gleichung

$$E_e \sin\theta' = F \sin\varphi \tag{4}$$

ausgedrückt, wobei

$$\sin\theta' = \sin\theta\cos\varphi - \cos\theta\sin\varphi,$$
$$\cos\theta' = \cos\theta\cos\varphi + \sin\theta\sin\varphi$$

gilt.

Beschränken wir uns auf Größen, die von erster Ordnung klein in E_e/F sind, so können wir in der Gleichung (4) θ' durch θ ersetzen. Dies ergibt

$$\sin\varphi = \frac{E_e}{F}\sin\theta \tag{4a}$$

und ferner

$$\cos\theta' = \cos\theta + \frac{E_e}{F}\sin^2\theta\,. \tag{4b}$$

Die Polarisation P des Körpers erhält man durch Multiplikation der Teilchenzahl n pro Volumeneinheit mit dem Mittelwert der Projektion des Momentes eines Teilchens auf die Richtung des Feldes $\mathfrak{E}$ (oder, was das gleiche ist, auf die von $\mathfrak{E}_e$), d. h. mit $p\cdot\overline{\cos\theta'}$. Zur Berechnung dieses Mittelwertes können wir alle Orientierungen des Vektors $\mathfrak{F}$ zum Vektor $\mathfrak{E}_e$ als gleichwahrscheinlich annehmen. Dies ergibt

$$\overline{\cos\theta} = 0, \quad \overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}, \quad \overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3}$$

und folglich

$$p\,\overline{\cos\theta'} = \frac{2}{3}\frac{pE_e}{F}$$

oder

$$P = \frac{2}{3}\frac{np}{F}E_e. \tag{5}$$

Diese Formel ersetzt die Formel (3) der alten DEBYEschen Theorie. Wir bemerken, daß man sie aus der letzteren dadurch erhält, daß man kT durch $\frac{1}{2}\, pF$ ersetzt, d. h. durch Multiplikation mit $\frac{2\,kT}{pF}$.

Wir berücksichtigen nun die Wärmeschwingungen der Moleküle um die Gleichgewichtsorientierungen. Wir bezeichnen mit δ den Winkel zwischen dem Vektor $\mathfrak{F}'$ und dem Moment $\mathfrak{p}$ des schwingenden Dipols. Die Projektion von $\mathfrak{p}$ auf die Richtung von $\mathfrak{E}_e$ ist

$$p_E = p \cos(\theta' - \delta) = p(\cos\theta' \cos\delta + \sin\theta' \sin\delta).$$

Das statistische Mittel von sin δ ist Null. Für kleine Wärmeschwingungen ist ferner $\overline{\cos\delta} = 1 - \delta^2/2$. Da $pF'(1 - \cos\delta) \approx pF'\delta^2/2$ die potentielle Energie des Dipols ist, deren statistischer Mittelwert für einen linearen Oszillator gleich $\frac{1}{2}\,kT$ ist, erhalten wir unter Vernachlässigung der Differenz zwischen F und F'

$$\frac{\overline{\delta^2}}{2} = \frac{kT}{2\,pF}$$

und folglich

$$\overline{p_E} = \overline{p\cos\theta' \cos\delta} = p\,\overline{\cos\theta'}\;\overline{\cos\delta} = \frac{2}{3}\,p\,\frac{E_e}{F}\left(1 - \frac{kT}{2\,pF}\right),$$

d. h.

$$p = \frac{2}{3}\,np\,\frac{1}{F}\left(1 - \frac{kT}{2pF}\right)E_e. \tag{5a}$$

Gemäß dieser Formel, aber auch nach der Formel (3) der alten DEBYEschen Theorie, nimmt die Polarisation der Dipolflüssigkeit mit steigender Temperatur ab, wobei sich beide Formeln in einem nicht zu breiten Intervall von der Untersuchung zugänglichen Temperaturen als annähernd äquivalent erweisen.

Setzt man in Formel (5) oder (5a) für Wassermoleküle den Wert $p = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ ein, der aus der Anwendung der Formel (3a) auf Wasserdampf folgt, so erweist sich kT nach der Formel

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{8\pi}{9}\,\frac{np}{F}\left(1 - \frac{kT}{2pF}\right), \tag{5b}$$

die man aus (5a) und (2a) ebenso erhält wie (3a) aus (3) und (2a), bei Zimmertemperatur (für die die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Wasser gleich 81 ist) als annähernd um das 10fache kleiner als pF. Dies stimmt mit der oben durchgeführten näherungsweisen Abschätzung überein.

Beim Übergang zur genauen Formulierung der neuen DEBYEschen Theorie haben wir vor allem zu beachten, daß

$$F' = (F^2 + E_e^2 + 2\,E_e F\cos\theta)^{1/2}$$

gilt, d. h. es gilt bis auf Größen erster Ordnung in E_e/F genau

$$F' = F\left(1 + \frac{E_e}{F}\cos\theta\right).$$

Wir führen die Bezeichnungen

$$a = \frac{pF}{kT}, \qquad a' = \frac{pF'}{kT}$$

ein und entwickeln die LANGEVIN-Funktion $L(a')$ in eine Potenzreihe von E_e/F:

$$L(a') = L\left[a\left(1 + \frac{E_e}{F}\cos\theta\right)\right] = L(a) + \frac{dL}{da}\frac{aE_e}{F}\cos\theta .$$

Das Produkt $pL(a')$ stellt den Mittelwert der Projektion des Momentes des Moleküls auf die Richtung von F' dar. Um den Mittelwert der Projektion auf die Richtung von E_e zu erhalten, müssen wir $L(a')$ mit $\cos\theta'$ multiplizieren und über alle Werte von θ mitteln (unter der Voraussetzung, daß alle Richtungen von F' wie früher gleich wahrscheinlich sind). Wir benutzen die Formel (4b) und erhalten

$$\begin{aligned}\overline{L(a')\cos\theta'} &= L(a)\,\frac{E_e}{F}\,\overline{\sin^2\theta} + \frac{dL}{da}\,a\,\frac{E_e}{F}\,\overline{\cos^2\theta} \\ &= \frac{E_e}{3F}\left[2\,L(a) + a\,\frac{dL}{da}\right] = \frac{E_e}{3F}\,a(1 - L^2),\end{aligned}$$

da nach der Definition von $L(a)$

$$\frac{dL}{da} = 1 - \frac{2L}{a} - L^2$$

ist.

Somit ist
$$P = n\overline{p_E} = \frac{np^2}{3kT}E_e(1 - L^2). \tag{6}$$

Wir sehen, daß bei Berücksichtigung des lokalen Feldes der frühere DEBYEsche Ausdruck (3) für die Polarisation mit $1 - L^2$ zu multiplizieren ist. Dies ist also der Korrekturfaktor der neuen DEBYEschen Theorie für das (in E_e) lineare Glied in dem Ausdruck für die Orientierungspolarisation. Da $1 - L^2 < 1$ ist, verkleinert das lokale Feld die Orientierungspolarisation der Flüssigkeit, und zwar um so stärker, je größer der Quotient $\frac{pF}{kT}$ ist. Vom Standpunkt der alten DEBYEschen Theorie aus entspricht dies einer Verkleinerung des Dipolmoments der Moleküle einer Flüssigkeit im Vergleich zum Dipolmoment der gleichen Moleküle im gasförmigen Zustand, entsprechend der Relation $p_{\text{flüssig}} = p_{\text{gasf.}} \cdot \sqrt{1 - L^2}$. Wir bemerken noch, daß für $\frac{pF}{kT} \gg 1$ die Ausdrücke $L\left(\frac{pF}{kT}\right)$ in $1 - \frac{kT}{pF}$ und $1 - L^2$ in $\frac{2\,kT}{pF}$ übergehen. Die Formel (6) geht hier in die Näherungsformel (5) über. Berücksichtigt man das quadratische Glied in dem Ausdruck $1 - L^2 \approx \frac{2\,kT}{pF} - \left(\frac{kT}{pF}\right)^2$, so geht Formel (6) in (5a) über.

Um den Sättigungseffekt zu berücksichtigen, muß man die vorstehenden Berechnungen bis auf die Größen der folgenden (dritten) Ordnung in E_e/F genau durchführen.

Wir erhalten hierbei aus (4), wenn wir zur Abkürzung $E_e/F = \varkappa$ setzen,

$$\sin\varphi = \varkappa \sin\theta - \varkappa^2 \sin\theta\cos\theta + \varkappa^3 \sin\theta\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)\ ^{1)},$$

$$\cos\varphi = 1 - \frac{\varkappa^2}{2}\sin^2\theta + \varkappa^3\sin^2\theta\cos^2\theta,$$

$$\cos\theta' = \cos\theta + \varkappa\sin^2\theta - \frac{3}{2}\varkappa^2\sin^2\theta\cos\theta + \varkappa^3\sin^2\theta\left(\frac{5}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right),$$

ferner, entsprechend der Formel

$$F' = (F^2 + E_e^2 + 2FE_e\cos\theta)^{1/2},$$

$$F' = F\left(1 + \varkappa\cos\theta + \frac{1}{2}\varkappa^2\sin^2\theta - \frac{1}{2}\varkappa^3\cos\theta\sin^2\theta\right).$$

Somit ist

$$L(a') = L(a) + \varkappa\frac{dL}{da}a\cos\theta + \varkappa^2\left(\frac{1}{2}\frac{dL}{da}a\sin^2\theta + \frac{1}{2}\frac{d^2L}{da^2}a^2\cos^2\theta\right)$$

$$+ \varkappa^3\left(-\frac{1}{2}\frac{dL}{da}a\sin^2\theta\cos\theta + \frac{1}{2}\frac{d^2L}{da^2}a^2\sin^2\theta\cos\theta + \frac{1}{6}\frac{d^3L}{da^3}a^3\cos^3\theta\right).$$

Wenn wir diese Ausdrücke benutzen, erhalten wir nach einfachen, aber sehr zeitraubenden Rechnungen[2])

$$P = \frac{1}{3}np\left(\frac{pE_e}{kT}\right)R(a) - \frac{1}{45}np\left(\frac{pE_e}{kT}\right)^3 R^*(a), \tag{6a}$$

wobei $R(a) = 1 - L^2$ ist und $R^*(a)$ der Korrekturfaktor für das zweite Glied im Ausdruck für p nach der alten DEBYEschen Theorie:

$$R^*(a) = 3\left[1 - 4L^2 + 3L^4 + \frac{4L}{a}(2L^2 - 1) + 6\frac{L^2}{a^2}\right].$$

Seine Einführung beseitigt den Unterschied zwischen den Werten von p, die man bei ein und demselben Wert von $\frac{pF}{kT}$ (für Wasser bei Zimmertemperatur gleich 10) aus dem ersten (linearen) und dem zweiten (kubischen) Glied der entsprechenden Formeln der alten DEBYEschen Theorie erhält [in welche die Formel (6a) für $\frac{pF}{kT} = 0$, d. h. für $R = R^* = 1$, übergeht].

---

[1]) Diese Gleichungen sind im russ. Original fehlerhaft. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2]) Vgl. den Artikel von J. I. FRENKEL und A. I. GUBANOW, Fortschritte d. phys. Wiss. 24, 69, 1940, (Я. И. Френкель и А. И. Губанов, Усп. физ. наук), wo diese Rechnungen ausführlich wiedergegeben sind.

§ 3. Die Polarisation von Dipolflüssigkeiten im konstanten elektrischen Felde (Theorie von ONSAGER)

Da die neue DEBYEsche Theorie ebenso wie die alte auf der LORENTZ-formel (2a) beruht, die die Beziehung zwischen dem mittleren und dem effektiven Feld festlegt, führt diese neue Theorie auf eine Gleichung der gleichen Form für die Dielektrizitätskonstante im Falle schwacher Felder, nämlich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha, \tag{7}$$

wobei α die auf ein Molekül bezogene Polarisierbarkeit der Flüssigkeit ist, d. h. das Verhältnis des mittleren Momentes $\overline{p_E}$, das das Molekül unter der Wirkung des effektiven Feldes E_e in der Richtung des letzteren erhält, zur Stärke dieses Feldes.

Die Formel (7) führt zu einer wesentlichen Schwierigkeit. Ihre linke Seite kann nämlich offensichtlich den Wert 1 nicht überschreiten, dem $\varepsilon = \infty$ entspricht, während die rechte Seite im Prinzip durch nichts begrenzt ist. Diese Schwierigkeit wird zum Teil dadurch hervorgerufen, daß Formel (7) das Ergebnis einer Näherung ist, die auf der Voraussetzung eines kleinen effektiven Feldes E_e beruht (da nur in diesem Falle die Größe $\overline{p_E}$ proportional zu E_e angenommen werden kann), während für $\varepsilon \to \infty$ das effektive Feld E_e zusammen mit $P = n\overline{p_E}$ für endliche Werte des mittleren Feldes E gegen unendlich strebt.

Somit ist Formel (7) strenggenommen für sehr große Werte von ε nicht anwendbar. Nichtsdestoweniger sieht sie jedoch die prinzipielle Möglichkeit anomal großer Werte der elektrischen Anfangssuszeptibilität von Flüssigkeiten (und auch von festen Körpern) in sehr schwachen elektrischen Feldern E vor und kann so lange angewandt werden, wie ε endlich bleibt.

Für Dipolflüssigkeiten liefert die alte DEBYEsche Theorie

$$\alpha = \frac{p^2}{3kT},$$

so daß die Dielektrizitätskonstante für fallende Werte von T gegen unendlich geht. In Wirklichkeit werden die Flüssigkeiten jedoch bereits vorher fest, und auf feste (kristalline) Körper ist die alte DEBYEsche Theorie bekanntlich nicht anwendbar.

Mit der genannten Schwierigkeit — einer anomal großen Anfangssuszeptibilität der Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen (die faktisch experimentell nicht beobachtet wurde) — hängt eine andere Schwierigkeit der alten DEBYEschen Theorie zusammen, die in der prinzipiellen Möglichkeit der Existenz einer spontanen elektrischen Polarisation liegt, die nicht durch ein äußeres Feld hervorgerufen wird, sondern durch die gegenseitige orientierende Wirkung der Moleküle selbst. Setzen wir in Formel (2) $E_e = \frac{4\pi}{3} P$ ge-

mäß (2a), so erhalten wir tatsächlich die Gleichung

$$\xi = L(\gamma\xi), \tag{7a}$$

worin $\xi = P/Po$ und $\gamma = \frac{4\pi}{3}\frac{np^2}{kT}$ ist. Sie stimmt überein mit der Gleichung (27) des II. Kapitels für den Orientierungsgrad in einem Dipolkristall in Abhängigkeit von der Temperatur oder für die Größe der spontanen (Rest-) Magnetisierung in der LANGEVIN-WEISSschen Theorie. Die CURIE-temperatur, unterhalb derer diese spontane elektrische Polarisation möglich ist, beträgt $T_c = \frac{4\pi}{9}\frac{np^2}{k}$. Setzen wir hier $n = 10^{22}$, $p = 10^{-18}$ und $k = 10^{-16}$, so erhalten wir $T_c \approx 100$.

Somit müßten bei einer absoluten Temperatur in der Größenordnung von hundert oder einigen hundert Grad, bei der sich die Mehrzahl der Dipolstoffe im flüssigen Zustand befinden kann, die von diesen Stoffen gebildeten Flüssigkeiten ein elektrisches Analogon zu den Permanentmagneten darstellen.

Tatsächlich ist das Zurückbleiben einer remanenten elektrischen Polarisation ohne elektrisches Feld bei einigen Kristallen zu beobachten (Seignettesalz und diesem ähnlich „seignette-elektrische" Körper, die ein elektrisches Analogon zu den ferromagnetischen Körpern darstellen). Dies wird jedoch durch einige spezifische Faktoren verursacht, die mit Besonderheiten der Kristallstruktur dieser Körper zusammenhängen und nicht mit dem trivialen LORENTZfeld $E_e = \frac{4\pi}{3}P$ von spontan orientierten Molekülen.

In allen Fällen zeigt eine Dipolflüssigkeit weder eine anomale hohe Anfangssuszeptibilität, die gemäß Formel (7) Werte von ε in der Größenordnung von Tausend und mehr entsprechen könnte (wie bei den Seignette-Elektrika), noch eine spontane Polarisation unterhalb der der Formel (7a) entsprechenden CURIE-Temperatur.

Die erste der erwähnten Schwierigkeiten bleibt auch in der neuen DEBYEschen Theorie bestehen, die — wie die alte — auf die gleiche Formel (7) führt, mit dem Ausdruck

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{p}{F}$$

für den Polarisierbarkeitskoeffizienten. Wenn wir beachten, daß $F \approx p/r^3$ ist, dann gilt

$$\frac{4\pi}{3}\alpha n = \frac{8\pi}{9} r^3 n \approx 1,$$

da r^3 größenordnungsmäßig dem Volumen entspricht, das auf ein Teilchen entfällt. Somit wäre für eine Reihe von Flüssigkeiten die rechte Seite der Gleichung (7) größer als Eins.

Wir sehen also, daß die Verbesserung der alten DEBYEschen Theorie nicht erschöpfend durch die Berücksichtigung der gegenseitigen Orientierung der Moleküle erfolgen kann, die durch das ungeordnet orientierte innere Feld F charakterisiert wird. Es ist vielmehr eine weitere Berichtigung der Theorie in

dem Punkte notwendig, der sich auf die Verstärkung der orientierenden Wirkung des äußeren Feldes durch die gegenseitige Orientierung der Moleküle bezieht und der durch die LORENTZformel (2a) für das effektive Feld charakterisiert wird.

Diese Berichtigung der alten DEBYEschen Theorie wurde 1936 von ONSAGER[1]) durchgeführt, wobei dieser die Frage der gegenseitigen Orientierung der Moleküle ohne äußeres Feld gänzlich unbeachtet ließ, d. h. ONSAGER behielt faktisch die Vorstellung von den freien Drehungen der Moleküle in einer Flüssigkeit bei, auf der die alte DEBYEsche Theorie beruhte.

Das Wesen der ONSAGERschen Theorie besteht in einer Zerlegung des effektiven Feldes E_e in zwei Anteile, die nach folgendem Schema erfolgt:

Der erste Anteil $\mathfrak{G}$ stellt das Feld dar, das in einer Hohlkugel, die das betrachtete Molekül enthält, auftreten würde, wenn letzteres aus dieser Höhlung entfernt würde unter der Bedingung, daß das Feld (und die Polarisation) in großen Entfernungen unverändert bleibt (in unmittelbarer Nähe der Höhlung verändert sich dabei das Feld natürlich und verliert insbesondere seine Homogenität).

Der zweite Anteil $\mathfrak{R}$ des effektiven Feldes stellt das Feld dar, das durch die Polarisation des Mediums beim Einfügen des betrachteten Moleküls in die von ihm besetzte Höhlung hervorgerufen wird (genauer: beim Anbringen seines Moments im Mittelpunkt der Hohlkugel). Dieses Feld nennt ONSAGER das reaktive Feld, da es die Wirkung angibt, die das Molekül auf sich selbst mit Hilfe des umgebenden Mediums ausübt[2]).

Somit ist nach ONSAGER

$$\mathfrak{E}_e = \mathfrak{G} + \mathfrak{R}\,. \tag{8}$$

Wir bezeichnen das Potential des reaktiven Feldes mit ψ (also $R = -\nabla\psi$) und definieren es so, daß es

1. der LAPLACEschen Gleichung $\nabla^2\psi = 0$ sowohl außerhalb der Hohlkugel ($r > a$; a ist der Kugelradius) als auch innerhalb derselben ($r < a$) genügt;

2. für $r \to 0$, d. h. in der Nähe des Kugelmittelpunktes, in den Ausdruck $\psi \dfrac{p \cdot \cos\theta}{r^2}$ übergeht, der einem punktförmigen Dipol entspricht;

3. an der Kugeloberfläche den Randbedingungen

$$\psi_{(r=a-0)} = \psi_{(r=a+0)}\,, \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{(r=a-0)} = \varepsilon\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{(r=a+0)}$$

genügt.

Diese Bedingungen entsprechen der Vorstellung, daß das Molekül ein punktförmiger Dipol sei, der von einer Kugel mit dem Radius a und der

---

[1]) L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486, 1936.

[2]) Ein analoges „reaktives" Feld ist das Feld, das durch elektrische Spiegelung einer Punktladung an einer leitenden Ebene erzeugt wird.

Dielektrizitätskonstanten 1 umgeben ist. Zugleich wird vorausgesetzt, daß das Verhalten der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Höhlung durch die (gesuchte) makroskopische Dielektrizitätskonstante ε charakterisiert werden kann.

Die Lösung des betrachteten Problems wird durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \psi &= p\,\frac{\cos\theta}{r^2} - Rr\cos\theta \qquad (r < a) \\ \psi &= p^*\,\frac{\cos\theta}{\varepsilon r^2} \qquad (r > a) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ausgedrückt, wobei der Vektor

$$\mathfrak{p}^* = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mathfrak{p} \tag{9a}$$

als das „äußere" Moment eines Dipols angesehen werden kann, der im Mittelpunkt der Hohlkugel angeordnet ist (unter Berücksichtigung der Polarisation des umgebenden Mediums), und

$$\mathfrak{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\,\frac{\mathfrak{p}}{a^3} \tag{9b}$$

gilt.

Wir bestimmen nun die durch das Vorhandensein der Hohlkugel verursachte Änderung des mittleren homogenen Feldes $\mathfrak{E}$, die man beim Entfernen des betrachteten Moleküls erhält. Mathematisch ist diese Aufgabe der Berechnung des reaktiven Feldes völlig äquivalent. Hierbei ist es nur notwendig, die Bedingung

$$\psi(r, \theta) \to -Er\cos\theta \quad \text{für} \quad r \to \infty$$

einzuführen, die ausdrückt, daß das Feld weit von der Höhlung entfernt unverändert bleibt (anstelle der Bedingung $\psi \to \frac{p \cdot \cos\theta}{r^2}$ für $r \to 0$).

Die Lösung des betrachteten Problems besitzt die Form

$$\left.\begin{aligned} \psi &= -Er\cos\theta - \frac{p'}{r^2}\cos\theta \qquad (r > a) \\ \psi &= -Gr\cos\theta \qquad (r < a) \end{aligned}\right\}, \tag{10}$$

wobei der Vektor

$$\mathfrak{p}' = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\,a^3\,\mathfrak{E} \tag{10a}$$

das elektrische Moment der Höhlung darstellt (das durch die gebundenen Ladungen, die ihre Oberfläche bedecken, erzeugt wird) und

$$\mathfrak{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mathfrak{E} \tag{10b}$$

das resultierende homogene Feld ist, das in dieser Höhlung bei gegebenem makroskopischen Feld auftritt.

Das Gesamtfeld, das auf ein kugelförmiges Molekül in einem polarisierten Dielektrikum wirkt, ist also

$$\mathfrak{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\,\frac{\mathfrak{p}}{a^3}. \tag{11}$$

Das „Hohlkugelfeld" $\mathfrak{G}$ fällt richtungsmäßig mit der Richtung des mittleren (makroskopischen) Feldes $\mathfrak{E}$ zusammen. Der zeitliche oder statistische Mittelwert (für die verschiedenen Moleküle) des reaktiven Feldes $\mathfrak{R}$ fällt ebenfalls mit $\mathfrak{E}$, d. h. mit der bevorzugten Orientierungsrichtung der Moleküle, zusammen. In der DEBYEschen Theorie (sowohl in der alten, als auch in der neuen) wird stillschweigend vorausgesetzt, daß die orientierende Wirkung durch den Mittelwert des Gesamtfeldes, das auf das Molekül wirkt:

$$\overline{\mathfrak{E}}_e = \overline{\mathfrak{G}} + \overline{\mathfrak{R}} \tag{11a}$$

bestimmt wird.

Dies ist jedoch nicht richtig. Das reaktive Feld $\overline{\mathfrak{R}}$ hat stets die Richtung des elektrischen Momentes des Moleküls und kann daher auf dieses keine orientierende Wirkung ausüben. Eine dem Mittelwert $\overline{\mathfrak{R}}$ zugeschriebene orientierende Wirkung ist das Ergebnis einer falschen Mittelung. Man muß in Wirklichkeit zunächst das auf das Molekül ausgeübte Drehmoment berechnen und kann erst dann die Mittelung durchführen. Hierbei zeigt es sich, daß die orientierende Wirkung nur von dem Hohlkugelfeld $\mathfrak{G}$ ausgeht.

Das Drehmoment, welches das Molekül im Felde E_e erfährt, ist gleich

$$\mathfrak{M} = [E_e \times \mathfrak{p}] = [\mathfrak{G} \times \mathfrak{p}] = [\mathfrak{E} \times \mathfrak{p}^*]$$

[siehe Formel (9a)]. Hieraus folgt, daß der Teil U der potentiellen Energie des Moleküls im Felde $\mathfrak{E}$, der mit der auf das Molekül ausgeübten orientierenden Wirkung zusammenhängt, gleich $E p^* \cos\theta = -G p \cos\theta$ ist.

Somit kann die durch das Feld E hervorgerufene Polarisation nach Formel (2) berechnet werden, wenn man in dieser E_e durch G ersetzt. Es gilt folglich

$$P = P_0\, L\left(\frac{Gp}{kT}\right) \tag{12}$$

oder, im Falle schwacher Felder,

$$P = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\frac{n p^2}{kT}\,E. \tag{12a}$$

Dieser Formel entspricht folgende Gleichung für die Dielektrizitätskonstante ε:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = 4\pi\,\frac{n p^2}{kT}, \tag{13}$$

die die Gleichungen (3a) oder (7) ersetzt. Nach Gleichung (13) steigt die Dielektrizitätskonstante mit wachsendem $\frac{n p^2}{kT}$ monoton, bleibt aber für endliche Werte dieser Größe endlich.

Für sehr große Werte dieses Ausdrucks erhalten wir folgenden Näherungswert für die Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon \approx \frac{2\pi n p^2}{kT}. \tag{13a}$$

Wir setzten bisher sowohl bei der Darlegung der DEBYEschen als auch der ONSAGERschen Theorie voraus, daß die Polarisation von Flüssigkeiten ausschließlich durch die Orientierung von Molekülen verursacht wird, die elektrische Momente konstanter Größe besitzen. In Wirklichkeit kommt zu dieser Orientierungspolarisation stets eine „elastische“ Polarisation hinzu, die durch die Veränderung des Momentes der Moleküle unter der Wirkung des elektrischen Feldes hervorgerufen wird und im Prinzip auf eine Deformation der Elektronenhülle (und nur in einem sehr geringen Grade auf eine Änderung der Abstände zwischen den Kernen) hinausläuft.

Da die DEBYEsche Theorie keinerlei Unterschied zwischen der Orientierungs- und der elastischen Polarisation in bezug auf die Größe des effektiven Feldes macht, führt sie für schwache Felder bei Berücksichtigung beider Anteile der Polarisation auf den gleichen Ausdruck (7) für die resultierende Dielektrizitätskonstante, den man auch bei Berücksichtigung nur eines derselben erhält. Dabei ist im allgemeinen Falle der Polarisationskoeffizient α die Summe des Orientierungsanteiles $\frac{p^2}{3kT}$ $\left(\text{oder } \frac{2p}{3F}\right)$ und des elastischen Anteils α_0, der nicht von der Temperatur abhängt.

Ganz anders verhalten sich die Dinge nach der ONSAGERschen Theorie.

In dem Spezialfall fehlenden Orientierungseffektes kann man das Moment $\mathfrak{p}$ in Formel (11) als das „induzierte“ oder elastische Moment $\alpha_0 E_e$ ansehen. Hierbei wird die statistische Mittelung überflüssig, da die Richtung dieses Momentes stets mit der Richtung des Feldes $\mathfrak{E}_e$ und folglich auch mit der von $\mathfrak{E}$ zusammenfällt. Darum ist im betrachteten Falle Formel (11) der Formel (11a) äquivalent. Ersetzen wir $\mathfrak{p} = \overline{\mathfrak{p}}$ durch $\mathfrak{P}/n$ und setzen wir

$$\frac{4\pi}{3} a^3 n = 1 \tag{14}$$

(d. h. identifizieren wir das Volumen der Hohlkugel mit dem Volumen, das im Mittel auf ein Flüssigkeitsmolekül entfällt), so können wir Gleichung (11) in folgender Form schreiben:

$$\mathfrak{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}. \tag{14a}$$

Man überzeugt sich leicht davon, daß diese Gleichung der LORENTZschen Gleichung $\mathfrak{E}_e = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ völlig äquivalent ist. Setzen wir nämlich in (14a)

$4\pi\mathfrak{P} = (\varepsilon - 1)\,\mathfrak{E}$, so erhalten wir

$$\mathfrak{E}_e = \frac{1}{2\varepsilon + 1}\left[3\varepsilon + \frac{2}{3}(\varepsilon - 1)^2\right]\mathfrak{E} = \frac{2\varepsilon^2 + 5\varepsilon + 2}{3(2\varepsilon + 1)}\,\mathfrak{E},$$

d. h.

$$\mathfrak{E}_e = \frac{\varepsilon + 2}{3}\,\mathfrak{E}, \tag{15}$$

da

$$2\varepsilon^2 + 5\varepsilon + 2 = (2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2)$$

ist.

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man den Ausdruck $(\varepsilon - 1)\mathfrak{E}$ für $4\pi\mathfrak{P}$ in die LORENTZgleichung einsetzt.

Wir stellen fest, daß aus der Formel (15) unter Benutzung der Beziehung

$$n\alpha_0 E_e = P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,E$$

folgender Ausdruck für den Polarisierbarkeitskoeffizienten α_0 folgt:

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi n}\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \tag{15a}$$

oder, wegen (14):

$$\alpha_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,a^3. \tag{15b}$$

Diese Relation wurde schon von MOSOTTI und CLAUSIUS abgeleitet, die von der Vorstellung der Moleküle als leitender Kugeln ausgingen.

Im allgemeinen Falle der Existenz sowohl des elastischen, als auch des Orientierungseffektes ist in Formel (11) zu dem (dem Betrag nach) konstanten Moment $\mathfrak{p}$ der Moleküle ein zusätzliches Moment $\Delta\mathfrak{p} = \alpha_0\mathfrak{E}_e$ hinzuzufügen, das durch das Feld induziert wird. Benutzen wir die Relation (15b), in der ε durch die Größe ε_0 zu ersetzen ist, die der elastischen Polarisation allein entspricht (und gleich dem Quadrat des Lichtbrechungsindexes ist), so erhalten wir

$$\mathfrak{E}_e\left[1 - \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_0 - 1)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon_0 + 2)}\right] = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\,\frac{\mathfrak{p}}{a^3},$$

woraus folgt:

$$\mathfrak{E}_e = \left[1 + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\right]\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_0 + 2)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)}\,\frac{\mathfrak{p}}{a^3}\ ^{1)}. \tag{16}$$

Wir sehen, daß diese Formel für $p = 0$ und $\varepsilon = \varepsilon_0$ in (15) übergeht.

---

[1]) Im russischen Original steht fälschlich

$$\mathfrak{E}_e = \left[1 + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\right]\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\,\frac{\mathfrak{p}}{a^3}.$$

Auch die folgende Formel ist im Original fehlerhaft. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Für das resultierende Moment des Moleküls $\mathfrak{p} + \Delta\mathfrak{p}$ erhalten wir den Ausdruck

$$\mathfrak{p} + \Delta\mathfrak{p} = \mathfrak{p} + \alpha_0 \mathfrak{E}_e = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)}\,\mathfrak{p} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\,a^3 \mathfrak{E}. \tag{16a}$$

Das auf das Molekül ausgeübte Drehmoment kann hierbei in der Form

$$\mathfrak{M} = [(\mathfrak{p} + \Delta\,\mathfrak{p}) \times \mathfrak{E}_e] = [(\mathfrak{p} + \Delta\,\mathfrak{p}) \times \mathfrak{G}] = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,[(\mathfrak{p} + \Delta\,\mathfrak{p}) \times \mathfrak{E}]$$

dargestellt werden oder nach (16a) als

$$\mathfrak{M} = \mu\,[\mathfrak{p} \times \mathfrak{G}] = \mu^*\,[\mathfrak{p} \times \mathfrak{E}], \tag{17}$$

wobei

$$\mu = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \tag{17a}$$

und

$$\mu^* = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mu \tag{17b}$$

ist.

Die Größe $\mu\mathfrak{p}$ stellt die Summe aus dem Eigenmoment $\mathfrak{p}$ des Moleküls und dem Moment dar, das durch die elastische Polarisation im reaktiven Feld erzeugt wird. Richtungsmäßig fällt sie stets mit $\mathfrak{p}$ zusammen; die Wirkung des reaktiven Feldes läuft also (wenn eine elastische Polarisierbarkeit vorhanden ist) auf eine Vergrößerung des Eigenmomentes $\mathfrak{p}$ des Moleküls auf den Wert $\mu\mathfrak{p}$ hinaus. Der Vektor $\mu^*\mathfrak{p}$ stellt das effektive Dipolmoment dar, das die Wirkung des Moleküls außerhalb der von ihm eingenommenen Hohlkugel charakterisiert. Das Verhältnis desselben zu $\mu\mathfrak{p}$ ist gleich dem Quotienten aus dem Hohlkugelfeld $\mathfrak{G}$ und dem mittleren Feld $\mathfrak{E}$ im Dielektrikum. Es ist zu beachten, daß das Gesamtmoment eines Moleküls $\mathfrak{p} + \Delta\mathfrak{p}$ nicht nur den Teil der elastischen Polarisation enthält, der durch das reaktive Feld $\mathfrak{R}$ verursacht ist, sondern auch den, der durch das Hohlkugelfeld $\mathfrak{G}$ hervorgerufen wird (dessen Richtung im allgemeinen von der Richtung von $\mathfrak{p}$ verschieden ist).

Dem Ausdruck (17) für das Drehmoment entspricht die potentielle Energie $U = -\mu^* pE \cos\theta$. Somit kann der Orientierungsanteil der Polarisation nach Formel (2) berechnet werden, wenn man in dieser p durch μp ersetzt und $E_e = \frac{\mu^*}{\mu} E = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E$ annimmt. Für schwache Felder ist dieser Orientierungsanteil gleich

$$\mu\,\mu^*\,\frac{np^2}{3kT}\,\mathfrak{E} = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mu^2\,\frac{np^2}{kT}\,\mathfrak{E}.$$

Im übrigen ist die Aufspaltung der Polarisation in einen Orientierungs- und einen elastischen Anteil im allgemeinen Fall prinzipiell nicht möglich. Die Gesamtpolarisation ist hierbei gleich

$$\mathfrak{P} = n\left[\mu\,\mu^*\,\frac{p^2}{3kT} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\,\alpha_0\right]\mathfrak{E}. \tag{18}$$

Hieraus erhält man folgende Gleichung für die Dielektrizitätskonstante ε:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} = 4\pi n \frac{\mu \mu^* p^2}{3kT}$$

oder, gemäß (17a) und (17b):

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)^2} = \frac{4\pi n p^2}{9kT}. \qquad (18a)$$

Diese Formel stellt eine Verallgemeinerung der Formel (13) dar. Für große Werte von ε geht sie über in:

$$\varepsilon \approx \frac{2\pi n p^2}{9kT}(\varepsilon_0 + 2)^2. \qquad (18b)$$

Ist dagegen $\varepsilon - \varepsilon_0 \ll \varepsilon_0$, so nimmt Gleichung (18) folgende Form an:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi n p^2}{27kT}(\varepsilon_0 + 2)^2$$ [1].

Hieraus folgt, daß sich die ONSAGERsche Theorie für schwach polare Flüssigkeiten wenig von der alten LORENTZ-DEBYEschen Theorie unterscheidet.

In seiner Arbeit beschränkt sich ONSAGER auf Formeln, die nur zu E proportionale Glieder enthalten, d. h. er berücksichtigt den Sättigungseffekt nicht. Beschränken wir uns bei der Untersuchung des Sättigungseffektes auf die beiden ersten Glieder der Reihenentwicklung von L (d. h. berücksichtigen wir noch die Glieder dritter Ordnung in $\frac{\mu^* p E}{kT}$), so erhalten wir

$$\mathfrak{P} = n\left[\frac{\mu\mu^* p^2}{3kT} - \frac{\mu\mu^{*3} p^4 E^2}{45(kT)^3} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\alpha_0\right]\mathfrak{E}. \qquad (19)$$

Dann wird die Formel (18a) durch folgende ersetzt:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)^2} = \frac{4\pi n p^2}{9kT}\left\{1 - \frac{1}{15}\left[\frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\frac{pE}{kT}\right]^2\right\}. \qquad (19a)$$

Die ONSAGERsche Theorie stimmt im Falle schwach polarer Flüssigkeiten gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Bei stark polaren Flüssigkeiten führt sie auf zu kleine Werte für die Dielektrizitätskonstante. So wird beispielsweise die Dielektrizitätskonstante für Wasser nach der ONSAGERschen Theorie gleich 31 anstelle von 81.

In der alten wie auch in der neuen DEBYEschen Theorie wird das auf das Molekül wirkende effektive Feld mit dem LORENTZschen Feld identifiziert,

---

[1] Im russischen Original steht hier nur die Umformung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{3\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)(\varepsilon + 2)} \frac{4\pi n p^2}{9kT}$$

der Gleichung (18a) — noch dazu mit zwei falschen Zahlenfaktoren —, die die gestellte Bedingung $\varepsilon - \varepsilon_0 \ll \varepsilon_0$ nicht berücksichtigt. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

d. h. die oben dargestellten Überlegungen von ONSAGER werden überhaupt nicht berücksichtigt[1]). Andererseits wird in der ONSAGERschen Theorie das lokale Feld DEBYEs gar nicht berücksichtigt. Es erscheint naturgegeben, die beiden Theorien dadurch miteinander zu vereinigen, daß man das LORENTZ-feld $\mathfrak{E}_e = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ durch das ONSAGERsche „Hohlkugelfeld" $\mathfrak{G}$ und das Eigendipolmoment $\mathfrak{p}$ des Moleküls durch das Moment $\mu\mathfrak{p}$ ersetzt, das den Einfluß des reaktiven Feldes berücksichtigt (wenn eine elastische Polarisierbarkeit vorhanden ist).

Führen wir die Rechnung in der ersten Näherung durch, so erhalten wir

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon+1}\,\frac{\mu^2 n p^2}{kT}\left[1 - L^2\left(\frac{\mu p F}{kT}\right)\right]\mathfrak{E}. \tag{20}$$

Diese Formel stellt eine Verallgemeinerung der DEBYEschen Formel (6) einerseits und der ONSAGERschen Formel (18) andererseits (ohne das zweite Glied, das den unmittelbaren Einfluß der elastischen Polarisation zum Ausdruck bringt) dar.

Die ONSAGERsche Formel (18a) nimmt bei Berücksichtigung der DEBYEschen Korrektur hinsichtlich des lokalen Feldes folgende Form an:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)^2} = \frac{4\pi n p^2}{9kT}\left[1 - L^2\left(\frac{\mu p F}{kT}\right)\right]. \tag{20a}$$

Die Kombination der ONSAGERschen Theorie mit der DEBYEschen Theorie des lokalen Feldes stößt auf folgende Schwierigkeit: Die Korrektur für den Einfluß des lokalen Feldes führt (für $pF \gg kT$), wie wir wissen, zu einer Verkleinerung des berechneten Wertes für die Polarisation. Diese Verkleinerung verbesserte die Übereinstimmung mit den Experimenten beim Übergang von der alten zur neuen DEBYEschen Theorie (nach der alten Theorie ergaben sich viel zu große Werte für die Polarisation). Die ONSAGERsche Theorie ergibt jedoch für stark polare Flüssigkeiten zu kleine Werte von ε. Führt man in diese noch die DEBYEsche Korrektur ein, so wird die Differenz zwischen den theoretischen Ergebnissen und den experimentell gefundenen Werten noch bedeutend größer.

§ 4. Die Verbesserung der Theorie von DEBYE und ONSAGER durch KIRKWOOD

Die ONSAGERsche Theorie krankt an einigen Unzulänglichkeiten, deren wichtigste in Folgendem bestehen:

1. ONSAGER verwendet ein erfundenes und außerdem noch stark vereinfachtes Molekülmodell. Obwohl in einigen Fällen auch erfundene Modelle richtige Ergebnisse liefern, ist es doch immer wünschenswert, die Theorie in

[1]) Obwohl die letzten Arbeiten von DEBYE zu diesem Problem nach dem Erscheinen der ONSAGERschen Theorie veröffentlicht wurden.

einer Form aufzubauen, die nicht von bestimmten speziellen Voraussetzungen über die Molekülstruktur abhängt.

2. Es wird angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante des Mediums bis zu molekularen Abmessungen einen konstanten Wert behält, d. h. die unmittelbare Umgebung des Moleküls wird bereits als ein kontinuierliches Medium mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten behandelt.

3. Der Zusammenhang des Moleküls mit seinen Nachbarn wird nur durch das reaktive Feld $\mathfrak{R}$ berücksichtigt, das parallel zur Richtung des Dipolmomentes des betrachteten Moleküls liegt und daher dessen Drehung nicht stört.

Im Jahre 1939 veröffentlichte KIRKWOOD eine Theorie, in der die genannten Unzulänglichkeiten der ONSAGERschen Theorie beseitigt sind und die prinzipiell Wechselwirkungen beliebigen Charakters zwischen den Molekülen zu berechnen gestattet. Da diese Wechselwirkungen jedoch selbst für die einfachsten Moleküle nicht genau bekannt sind, liefert die Theorie von KIRKWOOD keine Zahlenwerte für irgendeine konkrete Flüssigkeit[1]).

Wir bringen die mathematische Fassung der KIRKWOODschen Theorie in einer etwas vereinfachten Form, wobei wir zunächst nichts Neues hinzufügen werden.

Anstelle eines Moleküls wählen wir einen bestimmten kleinen Bereich B des Dielektrikums, den wir uns der Einfachheit halber in Form einer Kugel mit dem Radius r_0 vorstellen. Ist r_0 hinreichend groß gegenüber den Abständen zwischen benachbarten Molekülen, so kann man mit vollem Recht das Medium außerhalb dieser Kugel als kontinuierlich mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten ε betrachten.

Das mittlere elektrische Moment p' eines Moleküls kann bei Vorhandensein eines Feldes $\mathfrak{E}$ nach Potenzen dieses Feldes entwickelt werden. Berücksichtigen wir sowohl den Orientierungs- als auch den elastischen Anteil der Polarisation und betrachten wir nur das erste Glied, d. h. vernachlässigen wir die Sättigung, so erhalten wir

$$p' = \overline{p_E} + \alpha F,$$

worin $\overline{p_E}$ der Mittelwert der Projektion des Eigenmomentes des Moleküls auf die Feldrichtung ist und $F (= E_e)$ der Mittelwert des Effektivfeldes in dem von dem Molekül eingenommenen Volumen. Zur Berechnung von $\overline{p_E}$ betrachten wir eine große dielektrische Kugel A mit dem Volumen V und dem Radius R, die aus N Molekülen besteht und sich in einem homogenen äußeren Feld E_0 befindet. Diese Kugel ist nicht mit der Kugel B zu verwechseln, die wir uns aus dem Dielektrikum ausgewählt denken. Letztere wird irgendwo aus dem Inneren der Kugel A, die das gesamte Dielektrikum darstellt, herausgeschnitten. Eines der Moleküle, beispielsweise das i-te, induziert in der Kugel A ein gewisses Dipolmoment $\mathfrak{m}_i$, da das Molekül das Eigendipolmoment $\mathfrak{p}_i$ besitzt. Das gesamte Dipolmoment des Dielektrikums ist gleich

[1]) J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 7, 911, 1939.

der Summe der Dipolmomente aller seiner Moleküle:

$$\mathfrak{m} = \sum_{i=1}^{N} \mathfrak{p}_i. \tag{21}$$

Da die gegenseitige Polarisation ein linearer Effekt ist, kann man auch schreiben:

$$\mathfrak{m} = \sum_{i=1}^{N} \mathfrak{m}_i. \tag{21a}$$

Wegen dieses Dipolmomentes besitzt die Kugel A im äußeren Feld die potentielle Energie $\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{E}_0$. Um ihre Gesamtenergie zu erhalten, muß man noch die potentielle Energie der intermolekularen Kräfte V_E hinzufügen (die auch die reine Dipolwechselwirkung der Moleküle enthalten). Der Mittelwert der Projektion p_{iE} des Dipolmomentes des i-ten Moleküls auf die Richtung von $\mathfrak{E}$ kann hierbei nach der Formel von GIBBS

$$\overline{p_{iE}} = \frac{\int \cdots \int p_{iE}\, e^{-\frac{V_N - (\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}_0)}{kT}}\, d\tau_1 \cdots d\tau_N}{\int \cdots \int e^{-\frac{V_N - (\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}_0)}{kT}}\, d\tau_1 \cdots d\tau_N} \tag{22}$$

berechnet werden, worin $d\tau_k$ das Element des Konfigurationsraumes für das k-te Molekül ist (das sowohl seine Lage als auch seine Orientierung charakterisiert).

Entwickeln wir den Integranden von (22) in eine Reihe nach Potenzen von E_0, so erhalten wir in erster Näherung

$$\overline{p_{iE}} = \frac{1}{kT}\, \overline{p_{iE} m_E}\, E_0, \tag{22a}$$

wobei sich die Mittelung auf der rechten Seite auf den Fall ohne Feld, $E_0 = 0$, bezieht. Während der Mittelwert der Projektion des Dipolmomentes auf die Richtung von $\mathfrak{E}_0$ bei fehlendem Feld gleich Null ist, ist der Mittelwert des Produktes derselben mit m_E, der Projektion des Momentes der ganzen Probe A, von Null verschieden. Nach (21a) geht nämlich in das Gesamtmoment des Dielektrikums das durch das i-te Molekül induzierte Moment $\mathfrak{m}_i$ ein. In einem isotropen Körper fällt $\mathfrak{m}_i$ stets in die Richtung von $\mathfrak{p}_i$ und bildet folglich mit der Richtung von $\mathfrak{E}_0$ den gleichen Winkel θ; daher gilt, da für $E_0 = 0$ alle Richtungen von $\mathfrak{p}_i$ gleich wahrscheinlich sind,

$$\overline{p_{iE} m_{iE}} = p_i\, \overline{m_i \cos^2 \theta_i} = \frac{1}{3}\, p_i \overline{m_i},$$

worin $\overline{m_i}$ der unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie V der Moleküle nach der Formel von GIBBS

$$\overline{m_i} = \frac{\int \cdots \int m_i\, e^{-\frac{V}{kT}}\, d\tau_1 \cdots d\tau_N}{\int \cdots \int e^{-\frac{V}{kT}}\, d\tau_1 \cdots d\tau_N}$$

berechnete Mittelwert von m_i ist.

Für $k \neq i$ ist andererseits $\overline{p_{iE}\, m_{kE}} = 0$. Wir können daher den Index i fortlassen (da $\overline{m_i}$ in der Kugel A nicht von der Lage und der Orientierung des Moleküls abhängt und folglich alle $\overline{m_i}$, ebenso wie die p_i, für alle Moleküle der Probe einander gleich sind) und schreiben:

$$\overline{p_E} = \frac{p\,\overline{m}}{3kT}\, E_0 . \tag{23}$$

Der Mittelwert des Feldes E im Innern des kugelförmigen Dielektrikums läßt sich durch das äußere Feld E_0 ausdrücken: $E = \frac{3}{\varepsilon + 2}\, E_0$. Dieser Ausdruck ist der Formel von LORENTZ analog. Die vorhergehende Formel kann somit wie folgt umgeschrieben werden:

$$\overline{p_E} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\, \frac{p\,\overline{m}}{3kT}\, E . \tag{23a}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Formel $P = n\,(\overline{p_E} + \alpha F)$ ein, so folgt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}\, n \left(\frac{p\,\overline{m}}{3kT} + \frac{3}{\varepsilon + 2}\, \alpha\, \frac{F}{E}\right) . \tag{24}$$

Das gesamte (Orientierungs-) Moment $\overline{\mathfrak{m}}$, das in dem kugelförmigen Dielektrikum A durch eines seiner inneren Moleküle induziert wird, rührt zum Teil auch von den Ladungen her, die auf der Kugeloberfläche infolge der Polarisation auftreten. Das von diesen Ladungen aufgebaute depolarisierende Feld ist ein Analogon zum entmagnetisierenden Feld bei ferromagnetischen Körpern. Wird die Kugeloberfläche in das Unendliche verlegt ($R \to \infty$), so strebt das depolarisierende Feld im Endlichen gegen Null. Unter diesen Bedingungen besteht das Moment $\mathfrak{m}$ der Kugel A aus der Summe des Momentes $\mathfrak{M}(R, r_0)$ des zentralen Kugelbereiches B mit dem Radius r_0, der sich in einem kontinuierlichen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε befindet, und des Momentes, das durch die Polarisation dieses Mediums verursacht ist:

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{M}(R, r_0) + \int \mathfrak{P}\, dV . \tag{25}$$

Die Polarisation des Dielektrikums ist jedoch gleich

$$\mathfrak{P} = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\, \nabla \psi_i ,$$

wobei ψ_i das elektrische Potential im Innern der Kugel A ist. Setzen wir diesen Ausdruck in (25) ein und ersetzen wir die Integration über das zwischen den Kugeln A und B liegende Volumen durch eine Integration über die Oberflächen dieser Kugel (nach dem GREENschen Satz), so erhalten wir

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{M}(R, r_0) - \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int_R \psi_i\, \mathfrak{n}\, ds + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int_{r_0} \psi_i\, \mathfrak{n}\, ds , \tag{25a}$$

wobei $\mathfrak{n}$ der Vektor der äußeren Normalen ist.

Für das Potential ψ_i gilt folgender Ausdruck:

$$\psi_i = -\frac{\mathfrak{p}^*}{\varepsilon} \nabla \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} + \chi \tag{26}$$

(für $r > r_0$).

Hier bezeichnet $\mathfrak{p}^*$ das „äußere" Moment des Gebietes B mit dem Mittelpunkt im Punkt r', in dem sich das betrachtete Molekül befindet, und χ die nichtsinguläre Lösung

$$\chi = Dr \cos\theta, \tag{26a}$$

der LAPLACEschen Gleichung, die einem homogenen Feld D entspricht[1]). Es ist zu beachten, daß

$$-\frac{\mathfrak{p}^*}{\varepsilon} \nabla \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \approx \frac{p^*}{\varepsilon r^2} \cos\theta$$

ist.

Das elektrische Potential außerhalb der Kugel A ist gleich

$$\psi_e = \frac{\overline{m}}{r^2} \cos\theta,$$

wobei θ der Winkel gegen die Polarisationsachse ist. Die Randbedingungen: Stetigkeit von ψ und seiner Ableitung in der Richtung der Normalen (multipliziert mit der Dielektrizitätskonstanten) auf der Oberfläche der Kugel A, d. h. für $r = R$

$$\psi_i = \psi_e, \qquad \varepsilon\left(\frac{\partial \psi_i}{\partial r}\right)_{r=R} = \left(\frac{\partial \psi_e}{\partial r}\right)_{r=R},$$

liefern

$$\frac{p^*}{\varepsilon} + DR^3 = \overline{m}, \qquad -\frac{2p^*}{\varepsilon} + DR^3 = -\frac{2\overline{m}}{\varepsilon},$$

daher ist

$$\overline{\mathfrak{m}} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \mathfrak{p}^*, \qquad DR^3 = \frac{2(\varepsilon - 1)}{\varepsilon(\varepsilon + 2)} p^*. \tag{27}$$

Andererseits erhalten wir

$$\overline{\mathfrak{m}} = \mathfrak{M}(R, r_0) - \frac{2(\varepsilon - 1)^2}{3\varepsilon(\varepsilon + 2)} \mathfrak{p}^* \; {}^{2)}, \tag{27a}$$

wenn wir (26) und (26a) in (25a) einsetzen und den Grenzübergang $R \to \infty$ (oder $R/r_0 \to \infty$) durchführen.

Eliminieren wir p^* aus diesen beiden Gleichungen, so erhalten wir

$$\overline{\mathfrak{m}} = \mathfrak{m}_\infty = \frac{3}{\varepsilon + 2} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathfrak{M}. \tag{28}$$

---

[1]) Im Original steht B; um Verwechslungen mit dem Kugelbereich B auszuschließen, wurde die Bezeichnung geändert. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2]) Im russischen Original steht fälschlich nur ε—1 anstelle von $(\varepsilon—1)^2$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Wir erinnern daran, daß der Vektor $\mathfrak{M}$ das Gesamtmoment der makroskopischen Kugel B ist, das durch eines ihrer Moleküle hervorgerufen wird, wenn sie in ein unbegrenztes Medium ($R = \infty$) mit überall gleicher Dielektrizitätskonstante ε (makroskopische Dielektrizitätskonstante) eingebettet ist.

Wir berechnen nun die elastische Polarisation. Indem KIRKWOOD diese als relativ klein annimmt, identifiziert er bei ihrer Berechnung das effektive Feld F mit dem „Hohlkugelfeld" von ONSAGER, d. h. er setzt

$$F = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E .$$

Somit erhalten wir gemäß (23a) und (28)

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} P_0, \tag{29}$$

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{pM}{3kT}\right).$$

Für $\varepsilon \gg 1$ kann diese Formel durch die Näherung

$$\varepsilon - 1 = \frac{9}{2} P_0 \tag{29a}$$

ersetzt werden.

Ebenso wie in der ONSAGERschen Theorie unterscheidet sich das effektive Dipolmoment p eines Moleküls in einer Flüssigkeit vom Eigendipolmoment p_0 des Moleküls (das aus der Polarisation des gleichen Stoffes im gasförmigen Zustand bestimmt wird) infolge der elastischen Polarisation, die durch das reaktive Feld hervorgerufen wird. Stellt man sich nach ONSAGER das Molekül als eine Hohlkugel mit einem punktförmigen Dipol im Mittelpunkt und der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1$ vor, so ist die Beziehung zwischen p und p_0 durch den Ausdruck (9a) gegeben. Den gleichen Ausdruck erhält man, wenn man das Molekül als eine Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_0 = n^2$ behandelt.

Es ist nun das Moment $\mathfrak{M}$ der makroskopischen Probe zu bestimmen.

Setzt man in Formel (23a) $\mathfrak{m} = \mathfrak{p}$, d. h. berücksichtigt man die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen überhaupt nicht, so führt die KIRKWOODsche Theorie auf die alte DEBYEsche Theorie. Setzt man andererseits $\mathfrak{M}$ gleich $\mu^*\mathfrak{p}$, so geht die KIRKWOODsche Formel (29) in die ONSAGERsche Formel über. Physikalisch bedeutet eine solche Gleichsetzung, daß nur die Dipolwechselwirkung zwischen den Molekülen berücksichtigt wird und daß vorausgesetzt wird, daß sich der Bereich der makroskopischen ε-Werte bis zur Oberfläche der Moleküle erstreckt. Man wählt folglich als Probevolumen B ein einziges Molekül.

Allgemein kann das Produkt $\mathfrak{p}\,\mathfrak{M}$ nach der Formel

$$(\mathfrak{p}\,\mathfrak{M}) = p^2 \left[1 + \frac{n}{V} C \int\limits_K \int\limits_{V_0} \cos\gamma \, e^{-\frac{W}{kT}} \, d\omega \, dV\right] \tag{30}$$

bestimmt werden, wobei C eine durch die Bedingung

$$C \iint e^{-\frac{W}{kT}} \, d\omega \, dV = 1$$

unter der Voraussetzung bestimmte Konstante ist, daß außerhalb der betrachteten Kugel mit dem Volumen V die Dielektrizitätskonstante gleich dem gesuchten Wert ε ist. Hier ist γ der Winkel zwischen dem Dipolmoment irgendeines Moleküls (das innerhalb des Raumwinkels $d\omega$ liegt) und dem Moment des gegebenen Moleküls; W ist die potentielle Energie der Orientierungswechselwirkung dieser beiden Moleküle.

Setzt man voraus, daß das Volumen V nur das betrachtete Molekül und z seiner nächsten Nachbarn enthält, so gilt

$$\begin{aligned} pM &\approx p^2\left(1 + z\,\overline{\cos\gamma}\right), \\ \overline{\cos\gamma} &= C \iint \cos\gamma \, e^{-\frac{W_0}{kT}} \, d\omega \, dV, \end{aligned} \tag{31}$$

wobei W_0 die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen ist.

Die Größe $\overline{\cos\gamma}$ ist ein Maß für die Korrelation zwischen den Orientierungen benachbarter Moleküle, die in deren erschwerter Rotation oder im Übergang der freien Rotation zu Drehschwingungen zum Ausdruck kommt.

Die Formel (29a) geht hierbei in die folgende über:

$$\varepsilon - 1 = 6\pi n \left[\alpha + \frac{p^2}{3kT}\left(1 + z\,\overline{\cos\gamma}\right)\right]. \tag{32}$$

Diese Formel gestattet es, eine beliebige Korrelation zwischen den Orientierungen der Moleküle des Dielektrikums zu berücksichtigen, d. h. auch die nicht dipolartigen Kräfte zu berücksichtigen. Dies ist ein prinzipieller Vorzug der KIRKWOODschen Theorie gegenüber den früheren Theorien.

KIRKWOOD behauptet jedoch, daß seine Theorie auf die ONSAGERsche Theorie führt, wenn man nur die Dipolkräfte berücksichtigt. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung folgt aus der letzten Arbeit von KIRKWOOD selbst[1]. In dieser Arbeit berechnet er die Größe $\overline{\cos\gamma}$ unter Berücksichtigung allein der Dipolwechselwirkung zwischen den Molekülen und erhält für eine gerade Zahl von z nächsten Nachbarn

$$z\,\overline{\cos\gamma} = -s^2,$$

wobei s die Lösung der Gleichung $s = L\left(\frac{z\eta s}{2kT}\right)$ ist und η die Höhe der Potentialschwelle bei der Drehung zweier Moleküle umeinander angibt.

[1]) J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 8, 205, 1940.

Setzt man diesen Wert für $\overline{\cos \gamma}$ in Formel (32) ein, so nimmt diese die Form

$$\varepsilon - 1 = 6\pi n \left\{ \alpha + \frac{p^2}{3kT} \left[1 - L^2 \left(\frac{z\eta s}{2kT} \right) \right] \right\} \tag{32a}$$

an, die unserer Formel (20a) ähnlich ist, die eine Kombination der Theorien von ONSAGER und DEBYE darstellt. Berücksichtigt man jedoch hierbei, daß

$$\varepsilon - 1 = 4\pi \frac{P}{E}$$

und

$$\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \approx \frac{3}{2}$$

ist, so stellt sich eine Differenz in dem Glied heraus, das die elastische Polarisation darstellt. Sie erklärt sich dadurch, daß diese Polarisation in der KIRKWOODschen Theorie nicht vollständig berücksichtigt wird, und zwar wegen der Gleichsetzung des effektiven Feldes $\mathfrak{F}$ mit dem Hohlkugelfeld $\mathfrak{G}$, während erstere tatsächlich auch durch das reaktive Feld $\mathfrak{R}$ mitverursacht wird.

Die Glieder, die die Orientierungspolarisation ausdrücken, sind in beiden Formeln gleich, wenn man

$$2pF = z\eta s$$

setzt, wobei $\mathfrak{F}$ das lokale DEBYEsche Feld ist. Die Annahme, daß diese Glieder einander gleich sind, ist mehr oder weniger selbstverständlich, da die Differenz der extremsten Werte der potentiellen Energie des Dipols im lokalen Felde, d. h. der Energie seiner Wechselwirkung mit seinen Nachbarn, die gleich $2pF$ ist, größenordnungsmäßig dem Produkt aus der Anzahl der Nachbarn, der Höhe der Potentialschwelle bei der Wechselwirkung zweier Moleküle und dem Mittelwert $\overline{\cos \gamma}$ gleich sein muß.

Somit führt die KIRKWOODsche Theorie bei Berücksichtigung allein der Dipolwechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen auf die ONSAGERsche Theorie mit der Korrektur für das lokale DEBYE-Feld.

Wir bemerken, daß sich die letzte Arbeit KIRKWOODs auf Kristalle bezieht. Da es sich jedoch um die Wechselwirkung zwischen Nachbarn handelt, kann alles in diesem Paragraphen Dargelegte mit dem gleichen Recht sowohl auf Kristalle, als auch auf Flüssigkeiten angewendet werden.

Die kombinierte ONSAGER-DEBYEsche Theorie kann folglich als ein Spezialfall der KIRKWOODschen Theorie betrachtet werden.

Man führt in dem einen Falle das lokale Feld ein, im anderen die Höhe η der Potentialschwelle. Diese Größen können beide nur experimentell bestimmt werden. In dieser Hinsicht sind beide Theorien gleichwertig. Die KIRKWOODsche Theorie ist jedoch im Prinzip allgemeiner und exakter. Insbesondere liefert sie einen Wert für die Dielektrizitätskonstante von Wasser, der dem experimentell gefundenen Wert wesentlich näher kommt.

Bei der Berechnung der letzteren als Beispiel zur Illustration seiner Theorie verwendet KIRKWOOD jedoch nicht den durch Formel (31) für $\overline{\cos \gamma}$ ge-

gebenen statistischen Ausdruck, sondern er setzt statt dessen voraus, daß benachbarte Moleküle eine quasifeste Struktur bilden, d. h. daß der Winkel γ zwischen den Dipolen ein für allemal vorgegeben ist.

Unter der Voraussetzung freier Drehungen um benachbarte O—H-Bindungen, nimmt KIRKWOOD $\overline{\cos\gamma} = \cos^2 50^\circ \approx 0{,}41$ an.

Die Zahl der nächsten Nachbarn eines Wassermoleküls ist $z = 4$. Setzen wir diesen Wert in (31) ein, so erhalten wir $pM = 2{,}64 p^2$. Die vier Nachbarn erzeugen bei einer freien Drehung um O—H ein Feld, das im Mittel $E' = 8 \cos^2 50^\circ \cdot p/a^3$ ist und dessen Richtung parallel zu $\mathfrak{p}_0$ ist. Somit ist das Gesamtmoment $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_0 + \alpha \cdot \mathfrak{E}'$, d. h. es gilt also

$$p = \frac{p_0}{1 - 3{,}28 \frac{\alpha}{a^3}}.$$

Für $\alpha = 1{,}5$ Å^3 und einen Molekülradius von $a = 3{,}27$ Å erhalten wir $p = 1{,}16 p_0$ und $pM = 3{,}55 p_0^2$. Für $p_0 = 1{,}98 \cdot 10^{-18}$ erhalten wir folgenden Wert für die Polarisation des Wassers:

$$\frac{P_0}{E} = 3{,}8 + \frac{7{,}74 \cdot 10^4}{T},$$

woraus für $T = 25^\circ$C folgt: $\varepsilon = 67$. Dieser Wert kommt dem experimentellen wesentlich näher als das Resultat, das aus der ONSAGERschen Theorie folgt ($\varepsilon = 31$).

Nimmt man den Winkel zwischen zwei O—H-Bindungen zu 90° anstatt zu 100° an, so ist $\overline{\cos\gamma} = 0{,}5$ und $\varepsilon = 82$, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Dennoch ist die angeführte Berechnung von ε für Wasser keinesfalls als völlig zufriedenstellend zu betrachten. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie sich die Moleküle drehen können, obwohl sie starr mit den benachbarten Molekülen verbunden bleiben. Jeder Nachbar soll seinerseits starr mit den benachbarten Molekülen verbunden sein usw. Richtiger wäre es, anstelle der starren Bindungen die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den benachbarten Molekülen, die eine entsprechende Funktion des Winkels γ ist, einzuführen.

Eine solche Funktion vorzugeben, ist jedoch solange nicht möglich, wie der Charakter der Wechselwirkungskräfte unbekannt ist.

§ 5. Die Polarisation einer Flüssigkeit mit anisotropen, unpolaren Molekülen

Die oben dargelegte Berechnung der Polarisation der Dielektrika wurde unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Moleküle isotrop seien und durch eine skalare Polarisierbarkeit α charakterisiert werden. In diesem Falle fällt bei fehlendem Eigenmoment des Moleküls die Richtung seines induzierten Dipolmomentes stets mit der Richtung des mittleren Feldes zusammen, und das effektive Feld, das auf ein Molekül wirkt, kann dem

LORENTZfeld gleichgesetzt werden. Die ONSAGERsche Theorie bringt für diesen Fall nichts Neues.

Ein völlig anderes Bild erhalten wir für anisotrope Moleküle, deren Polarisierbarkeit nicht durch eine skalare Größe α, sondern durch einen symmetrischen Tensor mit dem Komponenten α_{ij} charakterisiert wird.

Wir benutzen das mit dem Molekül verbundene Hauptachsensystem x_i des Polarisierbarkeitstensors mit den Grundvektoren $\mathfrak{a}_i$. Die Komponente des induzierten Momentes eines Moleküls in Richtung einer dieser Achsen ist gleich

$$p_i = \alpha_i \beta_i E_e, \tag{33}$$

das Moment selbst ist

$$\mathfrak{p} = \sum_i \mathfrak{a}_i \, \alpha_i \beta_i E_e, \tag{33a}$$

wobei die α_i die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors im Hauptachsensystem und die β_i die Richtungskosinus von $\mathfrak{E}_e$ im gleichen System sind.

Im allgemeinen fällt $\mathfrak{p}$ nicht in die Richtung von $\mathfrak{E}_e$. Das Feld übt daher auf das Molekül neben der elastischen auch eine orientierende Wirkung aus. Das Drehmoment $\mathfrak{M} = \mathfrak{p} \times \mathfrak{E}_e$ ist nur dann gleich Null, wenn die Richtung von $\mathfrak{E}_e$ mit der Richtung einer der Hauptachsen der Polarisierbarkeit des Moleküls übereinstimmt. Diese Gleichgewichtslage ist nur dann stabil, wenn dabei die Achse der größten Polarisierbarkeit parallel zum Feld liegt.

Wirken somit außer dem elektrischen Felde keinerlei Kräfte mehr auf die Moleküle und kann man die thermische Drehbewegung der Moleküle vernachlässigen, so orientieren sich diese so, daß die Achse der größten Polarisierbarkeit α_i parallel zum mittleren Feld $\mathfrak{E}$ liegt. Ist eine Wärmebewegung vorhanden, so wird diese Orientierung gestört, und die Verteilung der Orientierungen der Moleküle erfolgt wie immer nach dem BOLTZMANNschen Gesetz $f = e^{-\frac{W}{kT}}$, worin W die potentielle Energie für die Orientierung des Moleküls ist.

Auf diesen Fall der Orientierung sind die gleichen Überlegungen von ONSAGER anwendbar, wie bei der Orientierung von Molekülen mit konstanten Dipolen. Die orientierende Wirkung rührt nicht von dem LORENTZfeld $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ her, sondern von dem Hohlkugelfeld $\mathfrak{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mathfrak{E}$ und dem reaktiven Feld $\mathfrak{R}$, das für isotrope Körper (Flüssigkeiten) dem resultierenden Moment $\mathfrak{p}$ parallel ist. Es ist zu beachten, daß die letzte Behauptung nicht völlig exakt ist. Das Vorhandensein des mittleren Feldes $\mathfrak{E}$ ruft eine gewisse Orientierung der Moleküle hervor; deshalb ist das Dielektrikum für das zusätzlich erzeugte Dipolfeld nicht völlig isotrop, d. h. das reaktive Feld $\mathfrak{R}$ fällt im allgemeinen richtungsmäßig nicht genau mit $\mathfrak{p}$ zusammen. Für isotrope Körper (Flüssigkeiten) ist dieser Effekt jedoch von höherer Ordnung in E, und man kann ihn in erster Näherung vernachlässigen.

Das polarisierende Feld ist das resultierende effektive Feld $\mathfrak{E}_e = \mathfrak{G} + \mathfrak{R}$. Wegen der Anisotropie des Moleküls stimmt die Richtung des durch das

Feld $\mathfrak{R}$ erzeugten Dipolmomentes nicht mit der Richtung dieses Feldes überein. Daher führt der Einfluß des reaktiven Feldes keinesfalls auf eine Vergrößerung des Orientierungsmomentes, wie in der ONSAGERschen Theorie (wenn man p_0 durch p ersetzt), sondern es ist gleichzeitig mit (33) die Gleichung

$$\mathfrak{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,\mathfrak{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3}\,\mathfrak{p} \tag{34}$$

zu lösen für eine gewisse fixierte Orientierung des Moleküls, die durch die Richtungskosinus γ des Feldes $\mathfrak{E}$ in dem Achsensystem x_i gegeben ist.

Wir projizieren (34) auf die Achse x_i, multiplizieren mit α_i und setzen den Ausdruck (33) ein; daraus ergibt sich

$$p_i = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,E\gamma_i\alpha_i + \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3}\,\alpha_i p_i, \tag{34a}$$

daher gilt

$$p_i = \alpha_i' E\gamma_i, \tag{35}$$

wobei die Bezeichnung

$$\alpha_i' = \frac{3\varepsilon\alpha_i a^3}{(2\varepsilon + 1)a^3 - 2(\varepsilon - 1)\alpha_i} \tag{35a}$$

eingeführt wurde. Die Größen α_i' nennen wir reduzierte Komponenten des Polarisierbarkeitstensors.

Ferner ist

$$W = -\frac{1}{2}(\mathfrak{E}\,\mathfrak{p}) = -\frac{1}{2}\,\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\,E^2 \sum_i \alpha_i'\gamma_i^2. \tag{36}$$

Die Projektion des Dipolmomentes auf die Richtung des Feldes $\mathfrak{E}$ ist gleich

$$p_E = \sum_i p_i\gamma_i = E\sum_i \alpha_i'\gamma_i^2. \tag{37}$$

Der statistische Mittelwert dieser Projektion ist nach dem BOTZMANNschen Gesetz

$$\overline{p_E} = \frac{\int \sum_i \alpha_i'\gamma_i^2\, e^{A\sum_i \alpha_i'\gamma_i^2}\, d\Omega}{\int e^{A\sum_i \alpha_i'\gamma_i^2}\, d\Omega}\,E, \tag{38}$$

wobei

$$A = \frac{3\varepsilon}{2(2\varepsilon + 1)}\,\frac{E^2}{kT} \tag{38a}$$

und $d\Omega$ das Raumwinkelelement ist.

Der Einfachheit halber betrachten wir den Fall, daß der Polarisierbarkeitstensor rotationssymmetrisch sei, d. h. daß $\alpha_2 = \alpha_3$ ist. Dann können wir unter Berücksichtigung der Beziehung $\sum_i \gamma_i^2 = 1$ den Ausdruck (38) wie folgt umschreiben:

$$\overline{p_E} = \frac{\int_{-1}^{+1} \left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1 - \gamma_1^2)\right] e^{A\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right]}\, d\gamma_1}{\int_{-1}^{+1} e^{A\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right]}\, d\gamma_1}\,E. \tag{39}$$

Der Exponent des Integranden ist sehr klein gegen Eins; wir können diesen daher in eine Reihe entwickeln, bei der wir uns auf das erste oder die beiden ersten Glieder beschränken.

Wir erhalten die nullte Näherung, wenn wir die Exponentialfunktion durch Eins ersetzen, d. h. wenn wir die Orientierung der Moleküle ganz vernachlässigen und annehmen, daß die Achsen x_i der verschiedenen Polarisierbarkeit der Moleküle auf alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind. In diesem Falle gilt

$$\overline{p_E} = \frac{E}{2}\int_{-1}^{+1}\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right] d\gamma_1 = \frac{E}{3}\,(\alpha_1' + 2\alpha_2'). \tag{40}$$

In erster Näherung gilt, bis auf Größen der Ordnung A genau,

$$\overline{p_E} = \frac{\int_{-1}^{+1}\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right]\left\{1 + A\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right]\right\} d\gamma_1}{\int_{-1}^{+1}\left\{1 + A\left[\alpha_1'\gamma_1^2 + \alpha_2'(1-\gamma_1^2)\right]\right\}\delta\gamma_1}\,E.$$

Nach verschiedenen Rechnungen erhalten wir

$$\overline{p_E} \approx \frac{E}{3}\left[\alpha_1' + 2\,\alpha_2' + \frac{4}{15}\,A\,(\alpha_1' - \alpha_2')^2\right] \tag{40a}$$

oder, wenn wir (35a) und (38a) einsetzen,

$$\overline{p_E} = \frac{E}{3}\left\{\frac{3\varepsilon a^3\alpha_1}{(2\varepsilon+1)a^3 - 2(\varepsilon-1)\alpha_1} + \frac{6\varepsilon a^3\alpha_2}{(2\varepsilon+1)a^3 - 2(\varepsilon-1)\alpha_2} + \frac{18\,E^2\varepsilon^3 a^{12}(2\varepsilon+1)\,(\alpha_1-\alpha_2)^2}{5kT\left[(2\varepsilon+1)a^3 - 2(\varepsilon-1)\alpha_1\right]^2\left[(2\varepsilon+1)a^3 - 2(\varepsilon-1)\alpha_2\right]^2}\right\}. \tag{41}$$

Der dritte Summand auf der rechten Seite dieser Gleichung berücksichtigt den Orientierungseffekt. Hieraus ist ersichtlich, daß die Orientierung die elastische Polarisation vergrößert[1]).

Wir bemerken, daß die im § 2 dargelegte vereinfachte DEBYEsche Theorie für sehr starke lokale Felder in nullter Näherung völlig äquivalent zur Theorie der elastischen Polarisation von Dielektriken mit anisotropen Molekülen ist. Das dem lokalen Felde F parallele äußere Feld ergibt tatsächlich keine Polarisation des Moleküls, und das zu diesem senkrechte Feld veranlaßt eine elastische Auslenkung des Moleküls aus der Richtung des lokalen Feldes, was einer gewissen elastischen Polarisation äquivalent ist. Setzt man in

---

[1]) Diese Formel ergibt zusammen mit der Beziehung $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,E$ eine Gleichung fünfter Ordnung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ε, die in diesem Falle von der Temperatur und der Intensität des Feldes abhängt, im Gegensatz zur elastischen (Elektronen-) Polarisation isotroper Moleküle.

Formel (40) $\alpha_1' = 0$ und $\alpha_2' = p/F$, so geht diese in die Formel (5) der DEBYEschen Theorie über. Somit kann man ein Molekül, das ein konstantes Dipolmoment p besitzt und sich in einem starken lokalen Felde F befindet, behandeln wie eines, das eine anisotrope elastische Polarisierbarkeit mit den reduzierten Komponenten $\alpha_1' = 0$ in Richtung des lokalen Feldes und $\alpha_2' = p/F$ in den dazu senkrechten Richtungen besitzt. Für die Orientierung des lokalen Feldes sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich, ebenso wie dies für die Achsen verschiedener Polarisierbarkeit der Moleküle in nullter Näherung gilt.

Die Ausrichtung der anisotropen Moleküle in einem konstanten elektrischen Feld tritt infolge der durch sie verursachten Anisotropie der Flüssigkeit gegenüber Lichtschwingungen optisch in Erscheinung (elektro-optischer KERR-Effekt). Hierbei verhält sich die Flüssigkeit wie ein einachsiger Kristall, dessen Achse dem konstanten elektrischen Felde parallel ist.

Wir bezeichnen den elektrischen Vektor der Lichtwelle im betrachteten Punkte mit $E' = E_0' e^{i\omega t}$. Ist seine Amplitude E'_0 sehr klein gegenüber dem konstanten Feld E, so übt das Feld der Lichtwelle keinen Einfluß auf die Orientierung der Moleküle aus. Die hierdurch hervorgerufene zusätzliche Polarisation $\Delta p'$ wird jedoch von dieser Orientierung abhängen. Diese zusätzliche Polarisation kann man berechnen, indem man von der Formel

$$\Delta p'_{E'} = \sum_i \Delta p_i' \gamma_i' = E' \sum \alpha_i' \gamma_i'^2$$

ausgeht, die man aus (37) erhält, wenn man die Richtungskosinus des Feldes $\mathfrak{E}$ durch die Richtungskosinus γ_i' des Feldes $\mathfrak{E}'$ bezüglich der Achse x_i ersetzt.

Eine Berechnung der Polarisation $\Delta p'_{E'}$ läuft also auf eine Mittelung der Größe $\overline{\gamma_i^2}$ für diejenige Orientierungsverteilung der Moleküle hinaus, die durch das konstante Feld $\mathfrak{E}$ hervorgerufen wird.

Wir beschränken uns auf den Fall axialsymmetrischer Moleküle ($\alpha_2' = \alpha_3'$) und betrachten die Größe $\Delta p'_{E'}$ für zwei Spezialfälle:

1) Das Feld $\mathfrak{E}'$ ist parallel zu $\mathfrak{E}$,

2) das Feld $\mathfrak{E}'$ ist zum Felde $\mathfrak{E}$ senkrecht gerichtet.

Im ersten Falle erhält man für $\Delta p'_{E'}$ eine Formel, die sich von (40a) nur dadurch unterscheidet, daß der Faktor E vor der eckigen Klammer durch E' ersetzt ist, d. h. wir erhalten

$$\Delta p'_{E'} = \frac{E'}{3}\left[\alpha_1' + 2\alpha_2' + \frac{4}{15} A (\alpha_1' - \alpha_2')^2\right]. \tag{42}$$

Im zweiten Falle erhalten wir aus dem sphärischen Dreieck mit den Endpunkten in den Richtungen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{a}_1$

$$\gamma_1' = \cos(\mathfrak{E}', \mathfrak{a}_1) = \sin(\mathfrak{E}, \mathfrak{a}_1) \cos\varphi,$$

worin φ der Winkel zwischen den Flächen ($\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}'$) und ($\mathfrak{E}$, $\mathfrak{a}_1$) ist, d. h.

$$\gamma_1'^2 = (1 - \gamma_1^2) \cos^2\varphi$$

oder, da alle Werte von φ gleich wahrscheinlich sind,

$$\overline{\gamma_1'^2} = \frac{1}{2}\left(1 - \overline{\gamma_1^2}\right),$$

woraus folgt:

$$\Delta p'_{E'} = \frac{E'}{3}\left[\alpha'_1 + 2\,\alpha'_2 - \frac{8}{15}\,A\,(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2\right]. \tag{42a}$$

Aus diesen Ausdrücken sind leicht die Hauptwerte des Tensors der Dielektrizitätskonstante für die Lichtwellen $\left(\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \Delta p'_{E'}/E'\right)$ und die Größe der hierdurch hervorgerufenen Unsymmetrie der Doppelbrechung zu berechnen. Die letztere erweist sich hierbei als der Größe E^2 proportional.

§ 6. Die Polarisation von Dipolflüssigkeiten in veränderlichen elektrischen Feldern

Im Jahre 1912 verallgemeinerte DEBYE seine (alte) Polarisationstheorie der Dipolflüssigkeiten auf den Fall veränderlicher elektrischer Felder kleiner Intensität, indem er die EINSTEINsche Theorie der BROWNschen Drehbewegung auf die Drehbewegung von Molekülen anwandte. Hierbei wird die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle miteinander von DEBYE auf eine Reibungskraft mit einem Moment, das der Winkelgeschwindigkeit ω proportional ist, zurückgeführt. Der Proportionalitätsfaktor wird nach der STOKESschen Formel

$$\frac{1}{\alpha} = 8\,\pi a^3 \eta$$

bestimmt, worin a der Radius der Moleküle ist, die als makroskopische Kugeln behandelt werden, und η der Zähigkeitskoeffizient der Flüssigkeit. Die Größe α ist die im § 1 eingeführte Orientierungsbeweglichkeit, die mit dem Koeffizienten der Orientierungsdiffusion D durch die Beziehung (1a) verknüpft ist. Somit wird in der betrachteten Theorie die Orientierungselastizität der Flüssigkeit völlig vernachlässigt, auf der die im § 2 betrachtete neue (statische) DEBYEsche Theorie beruht, und nur die Orientierungsfluidität berücksichtigt. Wie bereits im § 1 erklärt wurde, ist eine solche Behandlung des Problems nur für Flüssigkeiten mit hinreichend großen Molekülen erlaubt. Neben der beschriebenen „kinetischen" Wechselwirkung, die auf eine Reibungskraft bei der Drehung führt, berücksichtigt DEBYE den Anteil der statischen Wechselwirkung, der zu einer Verstärkung des Orientierungseffektes des elektrischen Feldes führt, indem er hierfür (wie wir jetzt wissen, unzulässigerweise) den Ausdruck von LORENTZ für das effektive Feld $\mathfrak{E}_e = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\,\mathfrak{P}$ benutzt.

Wir bezeichnen mit $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ das Raumwinkelelement, in dem die Richtung des Dipolmomentes eines der Flüssigkeitsmoleküle liegt, d. h. das Oberflächenelement der Einheitskugel, innerhalb dessen sich der Punkt

befindet, in dem die Molekülachse die Einheitskugel durchstößt (hierbei denken wir uns alle Moleküle im Mittelpunkt der Kugel angeordnet).

Wir bezeichnen ferner mit $f(\theta, \varphi)\, d\Omega$ die relative Anzahl der Moleküle, deren Achsen im Winkelintervall $d\Omega$ liegen, d. h. deren „Figurationspunkte" in dem Oberflächenelement $d\Omega$ liegen.

Die Verteilungsfunktion f kann aus einer Verallgemeinerung der Gleichung für die zweidimensionale Diffusion der Figurationspunkte auf der Kugeloberfläche gefunden werden [vgl. (1)]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\, \nabla^2 f + \operatorname{div}(\alpha f\, \nabla U), \tag{43}$$

wobei

$$U = -p E_e \cos\theta \tag{43a}$$

die potentielle Energie des Dipols im effektiven Felde und $-\Delta\, U = \partial U / \partial\, \theta = p E_e \sin\theta$ das auf den Dipol wirkende Drehmoment ist. Dieses wird hierbei als eine Kraft betrachtet, die auf den Figurationspunkt wirkt und in die Richtung des Meridians weist, der durch diesen Punkt verläuft (als Pol der Einheitskugel dient der die Richtung des Feldes $\mathfrak{E}$ angebende Punkt).

Bei der Lösung der Gleichung (43) kann man sich auf den Fall beschränken, daß die Funktion f nur von der Poldistanz θ und nicht vom Azimut φ abhängt. Hierbei geht die Gleichung (43) in

$$\frac{1}{D}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{f}{kT}\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)\right] \tag{44}$$

über.

Im Falle eines schwachen Feldes kann man annehmen, daß die Verteilungsfunktion f nur wenig von dem konstanten Wert $\frac{1}{4\pi}$ abweicht, den sie im Gleichgewichtszustand ohne äußere Kräfte besitzt. Da diese Abweichung eine Größe ist, die von der gleichen Größenordnung klein ist, wie die sie erzeugenden Kräfte, kann man zur Bestimmung von f in erster Näherung das Produkt $f\frac{\partial U}{\partial\theta}$ in der Gleichung (44) durch $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial U}{\partial\theta}$ ersetzen. Wenn wir uns auf ein harmonisch veränderliches Feld

$$E_e = E_{e0}\, e^{i\omega t}$$

beschränken und dementsprechend $f = f_0 e^{i\omega t}$ setzen, erhalten wir in erster Näherung

$$f = \frac{1}{4\pi}\left[1 + \frac{p E_e \cos\theta}{kT(1 + i\omega\tau)}\right], \tag{45}$$

wobei die Größe

$$\tau = \frac{1}{2\,\alpha\, kT} = \frac{1}{2\,D} \tag{45a}$$

die Rolle einer Relaxationszeit spielt.

Für die Polarisation der Flüssigkeit erhält man daher den Ausdruck

$$P = \frac{n p^2 E_e}{3\,kT}\,\frac{1}{1 + i\omega\tau}, \tag{46}$$

der sich von dem, der nach der alten DEBYEschen Theorie einem schwachen, konstanten Feld entspricht, um den Relaxationsfaktor

$$\frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

unterscheidet.

Wir bemerken noch, daß die Formel (46) durch folgende Überlegungen wesentlich einfacher genommen werden kann:

Bei einem plötzlichen Verschwinden eines konstanten elektrischen Feldes verkleinert sich die von diesem verursachte Polarisation $P = \chi \cdot E_e$ allmählich, wobei $\chi = \frac{n p^2}{3\,k T}$ die statische Suszeptibilität der Flüssigkeit ist. Wir setzen voraus, daß diese „Relaxation" der Polarisation nach dem üblichen Exponentialgesetz $P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, d. h. gemäß der Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P$$

erfolgt. Beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes E_e ist zur rechten Seite dieser Gleichung noch ein Glied hinzuzufügen, das E_e proportional ist, d. h. das ein Orientierungsfließen mit einer der Kraft proportionalen Geschwindigkeit dP/dt verursacht. Bezeichnen wir den Proportionalitätsfaktor mit $1/\mu$ (μ spielt hierbei die Rolle des Zähigkeitskoeffizienten), so erhalten wir

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P + \frac{1}{\mu} E_e. \tag{47}$$

Da die Lösung dieser Gleichung im Falle eines konstanten Feldes auf $P = \chi \cdot E_e$ führen muß, folgt hieraus

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\chi}{\tau}.$$

Im Falle eines mit der Kreisfrequenz ω schwingenden Feldes erhalten wir unter diesen Bedingungen, wenn wir P proportional zu $e^{i\omega t}$ ansetzen,

$$P = \frac{\chi}{1 + i\omega\tau} E_e,$$

d. h. die Formel (46).

Die Formel (47) kann man als einen Ausdruck für die Tatsache ansehen, daß ein Teil E_1 des Feldes den elastischen Effekt verursacht, daß also diesem die Polarisation proportional ist:

$$P = \chi E_1;$$

während der andere Teil E_2 den Zähigkeitswiderstand überwindet, der mit der Vergrößerung der Polarisation gemäß der Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\mu} E_2$$

zusammenhängt.

Die Bedingung $E_1 + E_2 = E_e$ führt auf die Gleichung (47), wobei der Koeffizient der Orientierungselastizität χ mit dem Koeffizienten der Orientierungszähigkeit durch die übliche Beziehung

$$\mu = \frac{\tau}{\chi}$$

verknüpft ist.

Die Relaxationszeit τ, die durch Formel (45a) bestimmt wird, ist von der „Verweilzeit" der Moleküle im Sinne einer Beibehaltung einer unveränderten Gleichgewichtsorientierung zu unterscheiden. Die Vorstellung von der BROWNschen Drehbewegung oder der „Orientierungsdiffusion" ist nämlich, wie bereits oben hervorgehoben wurde, nur dann sinnvoll, wenn die elementaren Winkelverschiebungen $\delta\theta$ sehr klein (gegen π, oder, was gleichbedeutend ist, gegen 1) sind. Bezeichnen wir die mittlere Verweilzeit mit τ', so gilt folglich

$$D = \frac{\overline{(\delta\theta)^2}}{2\tau'},$$

d. h. es ist $\tau' = \frac{\overline{(\delta\theta)^2}}{2D}$. Somit ist die Relaxationszeit τ nach (45a) relativ zu τ' um so größer, je kleiner die elementaren Drehungen der Moleküle sind. Die Größen τ und τ' können (wenigstens größenordnungsmäßig) nur bei kleinen Molekülen, deren elementare Winkelverschiebungen die Größenordnung 1 (oder $\pi/2$) besitzen, miteinander übereinstimmen. In diesem Falle verliert jedoch die Vorstellung von der Orientierungsdiffusion oder richtiger: von dem mit ihr zusammenhängenden Zähigkeitswiderstand, ihren Sinn. Unter diesen Bedingungen entfällt der Effekt der Orientierungsfluidität, auf dem die hier betrachtete (zweite) Theorie von DEBYE beruht. An dessen Stelle tritt der orientierungselastische Effekt, der die Grundlage der neuen (dritten) DEBYEschen Theorie, die wir im § 2 betrachteten, bildet.

Die letztere Theorie kann in der von uns angegebenen elementaren Form, die großen Werten des Quotienten $\frac{pF}{kT}$ (d. h. einem stark ausgeprägten gegenseitigen Orientierungseffekt der Moleküle) entspricht, leicht auf den Fall veränderlicher elektrischer Felder verallgemeinert werden[1]).

Wir betrachten die erzwungenen Schwingungen eines Oszillators um die durch das lokale Feld $\mathfrak{F}$ bestimmte Gleichgewichtsorientierung unter dem Einfluß eines äußeren Feldes E_e.

Benutzen wir dieselben Bezeichnungen wie im § 2, so gilt

$$I\frac{d^2\varphi}{dt^2} = pE_e \sin\theta - pF\sin\varphi$$

---

[1]) J. I. FRENKEL, Nachr. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Physikal. Ser. (Я. И. Френкель, Исв. АН СССР, сер. физ.) **3**, 287, 1937.

oder, da φ nur sehr kleine Werte annimmt,

$$I \frac{d^2\varphi}{dt^2} + pF\varphi = pE_e \sin\theta. \tag{48}$$

Wenn wir uns daran erinnern, daß $p \cdot \sin\varphi \cdot \sin\theta \approx p \cdot \varphi \cdot \sin\theta$ die Projektion des Momentes des Moleküls auf die Richtung von E_e ist, erhalten wir nach einer Mittelung über alle Werte von θ und nach der Multiplikation mit der Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit

$$I \frac{d^2P}{dt^2} + pFP = \frac{2}{3}\, np^2 E_e. \tag{48a}$$

Die Lösung dieser Gleichung für E_e proportional $e^{i\omega t}$ besitzt die Form

$$P = \frac{2}{3}\, \frac{np^2}{I}\, \frac{E_e}{(\omega_0^2 - \omega^2)}, \tag{48b}$$

wobei $\omega_0 = \sqrt{pF/I}$ die Kreisfrequenz der Eigenschwingungen ist. Da diese Frequenz von der Größenordnung 10^{13} s^{-1} ist, während die Frequenz der erzwungenen Schwingungen den Wert 10^{10} s^{-1} (Zentimeterwellen) nicht überschreitet, führt die Formel (48b) praktisch auf

$$P = \frac{2}{3}\, \frac{np^2}{I}\, \frac{E_e}{\omega_0^2} = \frac{2}{3}\, \frac{npE_e}{F},$$

d. h. auf die frühere Formel (5), die die Einwirkung eines konstanten Feldes charakterisiert.

Die vorstehende Ableitung berücksichtigt nicht, daß die Richtung des lokalen Feldes F nicht absolut unverändert bleibt, sondern daß F nach einer bestimmten Zeit, die im Mittel gleich τ (der Verweilzeit) ist, plötzlich seine Richtung ändert. Somit können die Schwingungen des Oszillators nicht beständig sein, da ihre Phase bei jeder plötzlichen Drehung des Moleküls unregelmäßig verändert wird (wobei die angehäufte Energie an die umgebenden Moleküle abgegeben wird). Ganz analoge Bedingungen findet man in der LORENTZschen Theorie für die Dämpfung der Schwingungen, die die Elektronen in den Atomen oder Molekülen eines Gases unter der Einwirkung von Lichtwellen ausführen, infolge der Zusammenstöße der Atome oder Moleküle miteinander. Der Einfluß dieser Stöße ist bekanntlich einer gewissen Reibungskraft äquivalent, die der Geschwindigkeit direkt proportional ist; der Proportionalitätsfaktor beträgt dabei $2m/\tau$, wobei m die Masse des Elektrons und τ die mittlere freie Flugzeit der Moleküle ist, d. h. die mittlere Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen. Diese Ergebnisse der LORENTZschen Theorie der „Stoßdämpfung"[1]) können völlig auf unser Problem übertragen werden. So kann der Einfluß plötzlicher Drehungen der Richtung des lokalen Feldes berücksichtigt werden durch die Aufnahme eines zusätzlichen „Reibungs"-Gliedes $-\mu \cdot d\varphi/dt$ in die rechte Seite der

[1]) Im Original deutsch. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Gleichung (48), mit dem Reibungskoeffizienten

$$\mu = \frac{2I}{\tau}.$$

Wir erhalten hierbei

$$I\,\frac{d^2\varphi}{dt^2} + pF\varphi + \mu\,\frac{d\varphi}{dt} = pE_e \sin\theta \tag{49}$$

und ferner durch Mittelung über alle Orientierungen des lokalen Feldes

$$I\,\frac{d^2P}{dt^2} + pFP + \mu\,\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3}\,np^2E_e \tag{49a}$$

anstelle der Gleichung (48a). Für E_e proportional $e^{i\omega t}$ und $\omega \ll \omega_0$ wird die Lösung dieser Gleichung:

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{np^2}{I}\,\frac{E_e}{\omega_0^2 + \frac{i\omega\mu}{I}}$$

oder

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{np}{F}\,\frac{E_e}{1 + \frac{i\omega\mu}{I\omega_0^2}}. \tag{49b}$$

Diese Formel ist äußerlich der Gleichung (46) der zweiten DEBYEschen Theorie völlig analog. Zwischen beiden besteht jedoch ein grundlegender Unterschied. Anstelle der Relaxationszeit τ, mit der die Frequenz ω in Formel (46) multipliziert ist, steht nämlich in Formel (49b) — wegen $\mu = 2\,I/\tau$ — der Faktor

$$\frac{2}{\omega_0^2\tau}.$$

Also wird nach Formel (46) die Abweichung der Polarisation P von dem einem konstanten Feld entsprechenden Wert mit zunehmender Relaxationszeit τ größer, während sie nach Formel (49b) kleiner wird.

Das letzte Ergebnis steht, da die Relaxationszeit mit steigender Temperatur nach der Formel $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}$ fallen muß, zu den Versuchsergebnissen im schroffen Widerspruch. Die Versuche zeigen, daß die dielektrischen Verluste in einer Dipolflüssigkeit, die durch den imaginären Teil der Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden, d. h. für $\omega\tau \ll 1$ der Größe τ direkt proportional sind, bei einer Erhöhung der Temperatur abnehmen, wie es der DEBYEschen Formel (46) entspricht. Außerdem zeigt der Molekülradius, der aus dem experimentell für τ gefundenen Wert mit Hilfe dieser Formel, der STOKESschen Formel und der Relation (45a) ermittelt wurde, in vielen Fällen — insbesondere bei großen Molekülen — wenigstens größenordnungsmäßig eine befriedigende Übereinstimmung mit anderen Abschätzungen. Die Existenz einer solchen Übereinstimmung bei großen Molekülen ist ebenso verständlich, wie ihr Fehlen für kleine Moleküle. Vom dargelegten Standpunkt aus betrachtet bleibt jedoch die Tatsache unverständlich, daß die

dielektrischen Verluste in beiden Fällen mit wachsender Temperatur kleiner werden.

Die Größe $\tau' = \frac{2}{\omega_0^2 \tau}$, die in Formel (49b) an Stelle der DEBYEschen Relaxationszeit τ steht, ist sehr klein gegenüber τ (τ ist nicht größer als 10^{-10} s, während $\omega_0 \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$ ist, so daß $\tau' \approx 10^{-16}$ s wird). Deshalb sind die Reibungseffekte und insbesondere die dielektrischen Verluste, die durch den oben beschriebenen Mechanismus verursacht sind (der mit der Änderung des lokalen Feldes zusammenhängt), sehr klein gegenüber denen, die experimentell bei Dipolflüssigkeiten sowohl mit großen, als auch mit kleinen Molekülen beobachtet werden (und zwar sind sie um annähernd das 10^6-fache kleiner). Hieraus folgt, daß der dargelegte Mechanismus der Schwingungsdämpfung auch bei Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen praktisch keinen Einfluß hat, und daß der effektive Reibungskoeffizient μ der Gleichung (49) im Grunde mit Effekten ganz anderer Art zusammenhängt.

In seiner letzten Arbeit versuchte DEBYE (gemeinsam mit RAMM) seine neue Polarisationstheorie der Dipolflüssigkeiten in einem konstanten Feld auf den Fall eines veränderlichen Feldes zu erweitern, wobei er den Begriff des lokalen Feldes in zweifacher Weise benutzte: einerseits als Ursache für die statische, quasielastische Kraft, die bestrebt ist, das Molekül in die Gleichgewichtsorientierung zurückzudrehen, und andererseits als Ursache für die Reibungskraft, die auf die Moleküle bei ihrer BROWNschen Drehbewegung einwirkt.

Diese in sich widerspruchsvolle Annahme führte ihn zum Beibehalten der STOKESschen Formel, die sich auf den Fall ohne den orientierungselastischen Effekt bezieht, für den Koeffizienten $\mu = 1/\alpha$ der Drehreibungskraft. Wir wollen hier nicht bei den ziemlich komplizierten (und im wesentlichen falschen) Ableitungen der Arbeit von DEBYE und RAMM[1]) verweilen, sondern nur anmerken, daß der von ihnen für die Polarisation im veränderlichen Felde im Falle eines starken lokalen Feldes $\left(\frac{pF}{kT} \gg 1\right)$ erhaltene Ausdruck mit dem Ausdruck übereinstimmt, den die Formel (49b) liefert, wenn man in dieser gemäß (45a)

$$\mu = \frac{1}{\alpha} = 2\,kT\tau$$

setzt.

Nach der Meinung von E. W. KUWSCHINSKI kann das Vorgehen von DEBYE und RAMM berechtigt sein, wenn die Wechselwirkung des Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn einem statischen (elastischen) Effekt entspricht und die Wechselwirkung mit den weiter entfernten Molekülen, die eine langsame Drehung der Gleichgewichtsorientierung verursacht, einem

---

[1]) Diese beruhen auf einer Integration der Gleichung (44) für die Verteilungsfunktion unter der Voraussetzung, daß die potentielle Energie U gleich der Summe der Größen $-pE\cos\theta$ und $-pE\cos\vartheta$ ist, die die Wirkung des äußeren und des inneren Feldes auf die Moleküle charakterisieren (ϑ ist der Winkel zwischen $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{p}$); siehe P. DEBYE und W. RAMM, Ann. d. Phys. **28**, 28, 1937.

Reibungseffekt entspricht. Mit dieser Ansicht kann man jedoch schwerlich einverstanden sein.

Es wäre ferner denkbar, daß die Reibungskräfte $\mu \cdot d\varphi/dt$ verursacht werden durch einen nichtharmonischen Charakter der Drehschwingungen, d. h. durch eine nichtlineare Abhängigkeit der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte von der Größe der Auslenkung, wie dies auch bei festen Körpern der Fall ist. Diese Vorstellung ist jedoch kaum mit dem starken Anwachsen der Relaxationszeit (d. h. der Reibung) bei einer Erniedrigung der Temperatur in Einklang zu bringen.

P. P. Kobeko verbindet die Effekte der Orientierungsreibung mit einer Veränderung im Aufbau großer Bereiche des Körpers, die einer Änderung der Orientierung seiner Moleküle entsprechen („Strukturrelaxation"). Mit Erniedrigung der Temperatur sinkt die Geschwindigkeit dieser Relaxation schnell ab, so daß eine Art „Einfrieren" einer bestimmten Orientierung der Moleküle erfolgt. Diese Orientierung kann sich dann selbst unter der Einwirkung eines praktisch konstanten Feldes nicht verändern. Dabei fällt die Dielektrizitätskonstante, wobei sie in der Grenze für $T \to 0$ gegen einen Wert strebt, der von der Elektronenpolarisation der Moleküle abhängt.

§ 7. Die Orientierung unpolarer Moleküle in veränderlichen Feldern

Die Orientierung polarer (Dipol-) Moleküle kann durch den Kosinus des Winkels θ, den die positive Richtung ihrer Achse mit irgendeiner räumlichen Richtung einschließt, bestimmt werden. Bei unpolaren Molekülen, bei denen beide Richtungen der Symmetrieachse einander äquivalent sind (und gerade diesen Fall werden wir im folgenden zu betrachten haben), liegt es nahe, die Orientierung durch eine Kugelfunktion zweiter Ordnung

$$P_2(\theta) = \cos^2\theta - \frac{1}{3}$$

zu definieren, deren Mittelwert für alle möglichen Richtungen unter der Bedingung, daß alle gleich wahrscheinlich sind, gleich Null ist (ebenso wie auch der Mittelwert der Funktion $P_1(\theta) = \cos\theta$ verschwindet).

Der Orientierungsgrad einer Flüssigkeit, die aus gleichartigen Molekülen des betrachteten (Quadrupol-) Typs besteht, kann durch den Mittelwert des obigen Ausdrucks oder richtiger: durch die drei analogen Ausdrücke für die drei zueinander senkrechten Achsen x_1, x_2, x_3, bestimmt werden. Bezeichnen wir mit θ_i den Winkel, den die Achse irgendeines Moleküls mit der i-ten Koordinatenachse bildet, so kann man die mittlere Verteilung der Molekülachsen im Raum durch den Tensor

$$s_{ik} = \overline{\cos\theta_i \cos\theta_k} - \frac{1}{3}\,\delta_{ik} \qquad (i, k = 1, 2, 3)$$

charakterisieren, dessen Diagonalelemente ($i = k$) den Mittelwerten der Funktionen $P_2(\theta_i)$ gleich sind. Dabei ist ihre Summe gleich Null (da nach Definition $\delta_{ik} = 1$ ist für $i = k$ und gleich Null für $i \neq k$).

Diesen Tensor wollen wir den Anisotropietensor nennen.

Verschwindet plötzlich die Ursache für die Anisotropie der Flüssigkeit, d. h. für einen gewissen Orientierungsgrad der Flüssigkeitsmoleküle, so verschwindet auch die Anisotropie mehr oder weniger schnell. Wir setzen voraus, daß dieses Verschwinden nach dem bekannten Relaxationsgesetz

$$\frac{d s_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} s_{ik} \tag{50}$$

erfolgt, worin τ die Relaxationszeit ist, die wir unbestimmt lassen.

Ist ein Anisotropie hervorrufender Faktor vorhanden, so ist zur rechten Seite dieser Gleichung ein gewisser Ausdruck f_{ik} hinzuzufügen, der diesen Faktor charakterisiert, so daß die Gleichung für die s_{ik} die Form

$$\frac{d s_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} s_{ik} + f_{ik} \tag{50a}$$

annimmt.

Im Falle eines orientierenden Faktors, der nicht von der Zeit abhängt, führt diese Gleichung auf die Relation $s_{ik} = \tau \cdot f_{ik}$. So kann man beispielsweise, wenn von der Ausrichtung der Moleküle einer Flüssigkeit durch ein äußeres elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ mit dem Komponenten E_i die Rede ist,

$$f_{ik} = \lambda E_i E_k + \mu \delta_{ik} E^2$$

setzen. Darin sind λ und μ Proportionalitätsfaktoren. Aus der Bedingung $s_{11} + s_{22} + s_{33} = 0$ folgt, daß $\mu = -\lambda/3$ ist, so daß der vorige Ausdruck übergeht in:

$$f_{ik} = \lambda \left(E_i E_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} E^2\right). \tag{51}$$

Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors λ setzen wir voraus, daß das elektrische Feld die Richtung der ersten Achse hat ($E = E_1$, $E_2 = E_3 = 0$) und betrachten die Größe $s_{11} = \overline{\cos^2\theta_1} - {}^1/_3$. Sind die Moleküle unabhängig voneinander orientiert, so ist die Energie eines derselben bei einem Winkel θ, den es mit der Feldrichtung einschließt, gleich

$$\begin{aligned} W &= -\frac{1}{2} \alpha_1 E^2 \cos^2\theta_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 \sin^2\theta_1 \\ &= -\frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) E^2 \cos^2\theta_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2. \end{aligned}$$

Man erhält daher für den Mittelwert von $\cos^2\theta_1$ den Ausdruck

$$\overline{\cos^2\theta_1} = \frac{\int\limits_0^\pi \cos^2\theta_1 \, e^{-\frac{W}{kT}} \sin\theta_1 \, d\theta_1}{\int\limits_0^\pi e^{-\frac{W}{kT}} \sin\theta_1 \, d\theta_1}$$

oder

$$\overline{\cos^2\theta_1} = \frac{\int\limits_{-1}^{+1} e^{\gamma\xi^2}\,\xi^2\,d\xi}{\int\limits_{-1}^{+1} e^{\gamma\xi^2}\,d\xi},$$

wobei $\gamma = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2kT} \cdot E^2$ ist. Unter der Voraussetzung, daß γ klein gegen 1 ist (was praktisch immer der Fall ist), geht die obige Formel über in:

$$\overline{\cos^2\theta_1} = \frac{1}{3} + \frac{4}{45}\gamma = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT}E^2,$$

so daß

$$\tau f_{11} = \frac{2}{45}\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT}E_1^2$$

und demnach

$$\lambda = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{15kT\tau} \tag{51a}$$

gilt[1]).

Völlig analoge Formeln erhält man natürlich auch im Falle eines magnetischen Feldes.

Die vorhergehenden Formeln gestatten, das Problem einer durch Einwirkung eines zeitlich in Größe oder Richtung veränderlichen Feldes verursachten Anisotropie einer Flüssigkeit zu lösen. So erhalten wir z. B. für $E = E_1 = A \cdot \cos\omega t$ für die nichtverschwindenden Komponenten der Tensoren s_{ik} und f_{ik} $(i = k = 1)$ die Beziehung

$$\frac{ds}{dt} + \frac{1}{\tau}s = \frac{2}{3}\lambda A^2\cos^2\omega t = \frac{1}{3}\lambda A^2(1 + \cos 2\omega t).$$

Ersetzen wir $\cos 2\omega t$ durch $e^{i2\omega t}$, so erhalten wir im stationären Falle

$$s = \frac{1}{3}\tau\lambda A^2\left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau}\right) = \frac{1}{2}s_0\left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau}\right), \tag{52}$$

worin s_0 der Wert von s für $\omega = 0$ ist, der bereits oben betrachtet wurde (d. h. $s_0 = \frac{2}{3}\lambda\tau A^2$).

Rotiert das Feld E bei konstantem Absolutwert in der Ebene (1, 2) mit einer Winkelgeschwindigkeit ω, d. h. gilt $E_1 = A\cos\omega t$, $E_2 = A\sin\omega t$, $E_3 = 0$, so erhält man für die nichtverschwindenden Komponenten des Tensors s_{ik} folgende Ausdrücke:

$$s_{11} = \frac{1}{2}s_0\left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau}\right), \qquad s_{22} = \frac{1}{2}s_0\left(1 - \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau}\right),$$

$$s_{12} = -\frac{3}{2}is_0\frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau}. \tag{52a}$$

[1]) In den vorstehenden Formeln stehen im russischen Original teilweise falsche Zahlenwerte. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Dabei sind natürlich nur die Realteile dieser Ausdrücke zu berücksichtigen. Das Auftreten des komplexen Nenners $1 + i 2\omega t$ entspricht einer Phasenverschiebung in dem oszillierenden Anteil der s_{ik}, d. h. einem Zurückbleiben der Richtung der bevorzugten Orientierung der Moleküle gegenüber der Richtung des Feldes. Dieses Zurückbleiben erzeugt ein Drehmoment M, das durch die Reibungskräfte ausgeglichen wird.

Im Falle eines Moleküls, dessen Achse mit der (momentanen) Richtung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ einen Winkel θ bildet, kann das Drehmoment nach der Formel $M = -\partial W/\partial \theta$ bestimmt werden, wobei W der oben angegebene Ausdruck für die Energie ist. Es gilt folglich

$$M = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) A^2 \sin 2\theta. \tag{53}$$

Zur Berechnung des Mittelwertes dieses Momentes, der den Ausdrücken (52 a) für die Komponenten des Anisotropietensors entspricht, transformieren wir diese Komponenten auf ein Koordinatensystem X_1', X_2', das sich mit dem elektrischen Feld derart mitbewegt, daß letzteres stets der Achse X_1' parallel ist. Bezeichnen wir den Winkel zwischen dieser Achse und der festen Achse X_1 mit $\varphi = \omega t$, so wird nach dem allgemeinen Transformationsgesetz für Tensoren

$$s'_{i'k'} = \sum_i \sum_k a_{i'i} a_{k'k} s_{ik},$$

wobei gilt:

$$a_{i'i} = \cos(X'_{i'}, X_i),$$

$$s'_{11} = s_{11} \cos^2\varphi + 2 s_{12} \sin\varphi \cos\varphi + s_{22} \sin^2\varphi,$$

$$s'_{12} = s'_{21} = (s_{22} - s_{11}) \sin\varphi \cos\varphi + s_{12}(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi),$$

$$s'_{22} = s_{11} \sin^2\varphi - 2 s_{12} \sin\varphi \cos\varphi + s_{22} \cos^2\varphi.$$

Andererseits gilt nach der Definition der Größen s'_{ik}

$$s'_{11} = \overline{\cos^2\theta} - \frac{1}{3}, \qquad s'_{12} = \overline{\sin\theta \cos\theta}, \qquad s'_{22} = \overline{\sin^2\theta} - \frac{1}{3}.$$

Vergleichen wir den zweiten dieser Ausdrücke mit der Formel (53), so sehen wir, daß der Mittelwert des Momentes M wie folgt dargestellt werden kann:

$$\overline{M} = \Delta\alpha A^2 s'_{12}. \tag{53 a}$$

Setzen wir hier

$$s'_{12} = \frac{1}{2} (s_{22} - s_{11}) \sin 2\varphi + s_{12} \cos 2\varphi$$

und benutzen wir die Formeln (52 a), so erhalten wir

$$\overline{M} = -\Delta\alpha A^2 \frac{s_0}{2} \left[\frac{e^{i2\varphi}}{1 + i 2\omega\tau} \sin 2\varphi + 3i \frac{e^{i2\varphi}}{1 + i 2\omega\tau} \cos 2\varphi\right].$$

Der Realteil dieses Ausdruckes ist gleich

$$\frac{\Delta\alpha A^2 s_0}{2\,[1+(2\omega\tau)^2]}\,[2\omega\tau(\sin^2 2\varphi + 3\cos^2 2\varphi) + 2\cos 2\varphi \sin 2\varphi].$$

Durch Mittelung dieses Ausdruckes (wir erinnern uns daran, daß $\varphi = \omega t$ ist) über der Zeit erhalten wir

$$\overline{\overline{M}} = \frac{5}{3}\,\Delta\alpha A^2 s_0\,\frac{2\omega\tau}{1+(2\omega\tau)^2}.$$

Da $s_0 = \frac{2}{3}\lambda\tau A^2$ und $\lambda\tau = \frac{1}{15}\cdot\frac{\Delta\alpha}{kT}$ ist, wird ferner

$$\overline{\overline{M}} = \frac{2}{27}\,\frac{(\Delta\alpha)^2}{kT}\,A^4\,\frac{2\omega\tau}{1+(2\omega\tau)^2}. \tag{53b}$$

Somit ist der Mittelwert des Drehmomentes proportional zur vierten Potenz der elektrischen Feldstärke (was verständlich ist, da bei gegebenem Orientierungsgrad der Moleküle das Moment proportional A^2 ist, der Orientierungsgrad selbst aber auch proportional A^2 ist). Für $\omega\tau \ll 1$ wächst M proportional der ersten Potenz der Umlauffrequenz ω des Feldes. Andererseits nimmt M bei $\omega\tau \gg 1$ umgekehrt proportional zu ω ab. Die Drehung der Flüssigkeitsmoleküle um ihre eigenen Achsen (die senkrecht zu ihrer Symmetrieachse und zu der Ebene, in der das Feld liegt, gerichtet sind) wollen wir im weiteren den „Spin“ der Moleküle nennen. Infolge der Reibung, die bei einem solchen Spin auf jedes Molekül von seiten der umgebenden Flüssigkeit einwirkt (und im stationären Falle das Drehmoment der äußeren Kräfte ausgleicht), kann diese Flüssigkeit nicht im Ruhezustand bleiben, sondern muß sich langsam in der gleichen Richtung drehen. Diese Erscheinung des Mitreißens der Flüssigkeit durch ein rotierendes Feld, dessen Wirkung zu einer Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle führt, wurde zuerst von W. N. Zwetkow[1]) beobachtet, der jedoch anstelle eines elektrischen ein magnetisches Feld anwandte und als Flüssigkeit eine anisotrope Flüssigkeit (d. h. einen „flüssigen Kristall“) benutzte. In diesem Falle ist der Orientierungseffekt und damit auch der Rotationseffekt wegen der orientierenden Wechselwirkung der Moleküle wesentlich stärker. Diese Wechselwirkung führt zu einer Vereinigung der Moleküle zu mehr oder weniger großen, orientierungsmäßig homogenen Gruppen, den sogenannten „Schwärmen“ (siehe unten). Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten ist ein dem Effekt von Zwetkow analoger Rotationseffekt bisher nicht beobachtet worden. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß zu seiner Erzeugung (wegen der kleinen Relaxationszeit τ) beträchtliche Umlaufgeschwindigkeiten erforderlich sind. Wir merken noch an, daß ein solcher Effekt auch bei Flüssigkeiten mit polaren Molekülen zu beobachten sein müßte, bei denen er im allgemeinen

---

[1]) W. N. Zwetkow, Acta Physicochimica USSR **10**, 555, 1939.

schwächer[1]) als bei unpolaren zum Ausdruck kommen müßte (da der Dreheffekt in diesem Falle nicht der vierten, sondern der zweiten Potenz der Feldstärke proportional ist).

In der klassischen Hydrodynamik von NAVIER und STOKES werden die Flüssigkeitsteilchen als materielle Punkte behandelt, für die der Begriff einer (axialen) Eigendrehung oder eines Spins sinnlos wäre. Daher kennt die Hydrodynamik keine andere Form der Drehbewegung einer Flüssigkeit als die, die einer Translation ihrer Moleküle entspricht. Dadurch kann die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ einer Flüssigkeit in jedem Punkte als der (halbe) Rotor ihrer Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ nach der Formel $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{v}$ bestimmt werden.

Diese Definition der Wirbelbewegung bleibt auch für solche Flüssigkeiten richtig, deren Moleküle nicht mit Punkten verglichen werden können, sondern als kleine Festkörper zu behandeln sind. Den letzteren sind hierbei neben den drei Freiheitsgraden der Translation drei Freiheitsgrade der Rotation zuzuschreiben, mit denen auch die Erscheinung des Spins zusammenhängt. Bei stabförmigen polaren oder unpolaren Molekülen, die zur Längsachse symmetrisch sind, kann man die Rotation um diese Achse unberücksichtigt lassen, so daß der Spin der Moleküle durch die Geschwindigkeit der Orientierungsänderung ihrer Symmetrieachse charakterisiert wird, wie dies oben getan wurde.

Es ist zu bemerken, daß die Einführung der inneren oder der Spin-Freiheitsgrade der Moleküle mit einer sehr radikalen Abänderung und Verallgemeinerung der klassischen Hydrodynamik verknüpft ist. Dies betrifft nicht nur die Berücksichtigung der Orientierungseffekte, mit denen wir uns oben beschäftigten, sondern auch die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Drehungen der Moleküle um die eigenen Achsen einerseits und der fortschreitenden Bewegung ihrer Schwerpunkte (Translation) andererseits. Diese Wechselwirkung wird vor allem durch die oben erwähnten Reibungskräfte gekennzeichnet, die bestrebt sind, den Spin der Moleküle (zum Teil) in eine Wirbelbewegung der Flüssigkeit umzuwandeln oder umgekehrt auf Kosten der letzteren einen Spin hervorzurufen und so letzten Endes die relative Spingeschwindigkeit (d. h. die Drehgeschwindigkeit der Molekülachsen relativ zu dem betrachteten Volumenelement der Flüssigkeit) zum Verschwinden zu bringen. Hieraus folgt, daß, wenn die Spingeschwindigkeit Ω mit der Drehgeschwindigkeit ω um ein und dieselbe, sagen wir: die dritte, Achse nicht übereinstimmt, jedes Volumenelement dV der Flüssigkeit von seiten der umgebenden Flüssigkeit einer Reibungskraft mit einem Moment dM unterliegt, das dem Produkt $(\Omega - \omega) \cdot dV$ proportional ist. Es ist hierbei zu unterscheiden zwischen dem Moment $dM' = -\mu \cdot (\Omega - \omega) \cdot dV$ (μ ist ein Proportionalitätsfaktor), das den Spin der Moleküle bremst, und dem diesem gleichen, jedoch entgegengesetzt gerichteten Moment $dM'' = \mu \cdot (\Omega$

[1]) Im russischen Original steht „stärker", was wohl ein Irrtum ist. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

$-\omega) \cdot dV$, das bestrebt ist, die Wirbelbewegung des Elementes dV zu beschleunigen, und das das Moment der bewegenden Kräfte darstellt, die an den Schwerpunkten der in diesem Volumenelement befindlichen Moleküle angreifen (während der Vektor dM' das resultierende Moment der auf sie wirkenden Kräftepaare ist). Im übrigen gilt die Gleichung $dM' = -dM''$ nur, wenn alle Kräfte außer den Reibungskräften vernachlässigt werden (oder fehlen). Ist ein äußeres orientierendes Feld vorhanden, so ist zum Vektor dM' das Moment der äußeren Kräfte $dM_e = \overline{M} dV$ hinzuzufügen, wobei $\overline{M}$ durch die Formel (53b) bestimmt ist. Ferner sind die Trägheitskräfte zu berücksichtigen, die mit einer Änderung der Spingeschwindigkeit Ω verbunden sind. Bezeichnen wir das Trägheitsmoment eines der Moleküle (um die Achse X_3) mit j_3 und die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit mit n, so gilt

$$n j_3 \frac{d\Omega_3}{dt} = \overline{M} - \mu(\Omega_3 - \omega_3). \tag{54}$$

Stellen wir die analoge Gleichung für das Translationsmoment der Bewegungsgröße im Volumenelement dV auf, so erhalten wir

$$nm(dV)^{2/3} \frac{d\omega_3}{dt} = \mu(\Omega_3 - \omega_3) + T_{12} - T_{21},$$

worin T_{12} und T_{21} die Komponenten des Spannungstensors sind, den man in der klassischen Hydrodynamik (und in der Elastizitätstheorie) als symmetrisch voraussetzt. Diese Symmetrie folgt aus dem Nullwerden der linken Seite der vorigen Gleichung in der Grenze für $dV \to 0$ [$(dV)^{1/3}$ ist die Linearabmessung des Volumenelementes dV, d. h. sein Trägheitsradius] und bei Nichtberücksichtigung der Reibungskräfte, die durch die Unterschiede zwischen der Spin- und der Wirbelgeschwindigkeit verursacht werden. Bei Berücksichtigung dieser Kräfte ist der Spannungstensor somit unsymmetrisch, wobei

$$T_{12} - T_{21} = \mu(\omega_3 - \Omega_3) \tag{54a}$$

gilt.

Zur Weiterentwicklung der oben skizzierten „Hydrodynamik von Molekülen mit Spin" ist der Vektor der Spingeschwindigkeit $\vec{\Omega}$ mit dem Anisotropietensor s_{ik} (oder, im Falle polarer Moleküle, mit dem Vektor ihrer mittleren Orientierung, d. h. mit der elektrischen Polarisation $\mathfrak{P}$) zu verknüpfen.

Es ist jedoch zu beachten, daß im Prinzip diese Größen voneinander unabhängig sind. So können sich beispielsweise auch beim Fehlen irgendeiner Vorzugsorientierung der Moleküle oder auch bei Existenz einer zeitlich konstanten Orientierung sämtliche Moleküle in ähnlicher Weise um ein und dieselbe Achse drehen (siehe den folgenden Paragraphen).

§ 8. Die Orientierung von Molekülen in einer Flüssigkeitsströmung und die thermischen Fluktuationen der Anisotropie

Wir wollen nicht versuchen, eine Theorie für den Zusammenhang zwischen dem Spin der Moleküle und der Wirbelbewegung der Flüssigkeit zu entwickeln, sondern gehen über zur Betrachtung der Beziehung zwischen der Orientierung der Moleküle oder richtiger: des durch diese Orientierung verursachten Grades der Anisotropie der Flüssigkeit, und ihrer Deformationsgeschwindigkeit bei rotationsfreiem Fließen. Diese Geschwindigkeit wird durch einen Tensor mit den Komponenten

$$e_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)$$

charakterisiert, den man den Tensor des Geschwindigkeitsgradienten nennen könnte.

Die durch diesen Tensor beschriebene Deformation besteht bekanntlich aus drei Dehnungen oder Kompressionen in drei zueinander senkrechten Richtungen, die die Achsen des Tensors e_{ik} genannt werden.

Es ist natürlich zu erwarten, daß eine solche Verformung von einer teilweisen Ausrichtung der Moleküle begleitet wird in der Weise, daß ihre Längsachsen sich vorzugsweise in Richtung der Dehnung, richtiger: der größten Dehnungsgeschwindigkeit, anordnen.

Hierbei ist die orientierende Wirkung der Deformation offensichtlich auf das Zeitintervall beschränkt, in dessen Verlauf diese Deformation erfolgt; bei ihrem Verschwinden geht die von ihr hervorgerufene Anisotropie der Flüssigkeit allmählich zurück. Es ist daher klar, daß die Abhängigkeit des Anisotropietensors s_{ik} vom Deformationstensor durch eine Gleichung der Form (50a) ausgedrückt wird, in welcher man die Komponenten des Tensors f_{ik} (bei einem nicht zu großen Geschwindigkeitsgradienten) als den Komponenten des Tensors e_{ik} proportional ansehen kann.
Berücksichtigen wir, daß $\Sigma\, s_{ii} = 0$ ist, so müssen wir

$$f_{ik} = \lambda\left(e_{ik} - \frac{1}{3}\,\delta_{ik}\, e\right) \tag{55}$$

setzen, wobei $e = e_{11} + e_{22} + e_{33} = \operatorname{div} \mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit der relativen Ausdehnung der Flüssigkeit ist. Für inkompressible Flüssigkeiten ist $e = 0$, und die obige Formel geht in $f_{ik} = \lambda \cdot e_{ik}$ über.

Hat die Flüssigkeitsströmung stationären Charakter, so ergibt Gleichung (50a) unter dieser Bedingung

$$s_{ik} = \tau\,\lambda\, e_{ik}. \tag{55a}$$

Wir setzen z. B. voraus, daß die Flüssigkeit sich in Richtung der Achse $x_1 = x$ mit einer Geschwindigkeit $v_1 = v_x$ bewegt, die sich in Richtung der Achse $x_2 = y$ ändert (wie dies tatsächlich in der Grenzschicht einer Flüssigkeit, die eine feste Wand umfließt, auftritt). Die einzige nichtverschwindende Komponente des Tensors e_{ik} ist in diesem Falle $e_{12} = e_{21} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y}$. Führen

wir ein neues Koordinatensystem $x_1' = x'$, $x_2' = y'$ ein, das gegenüber dem ursprünglichen um 45° gedreht ist, und beziehen wir die Komponenten des Tensors e_{ik} auf dieses System, so erhalten wir

$$e_{11}' = \frac{1}{2}\, e_{12} = \frac{1}{4}\,\frac{\partial v_x}{\partial y}, \qquad e_{22}' = -\frac{1}{2}\, e_{12}, \qquad e_{12}' = 0.$$

Die Verformung der Flüssigkeit, die mit der betrachteten Strömung zusammenhängt, führt also zu einer stetigen Dehnung der Flüssigkeit in Richtung der einen Winkelhalbierenden zwischen den Achsen x und y und zu einer Kompression in Richtung der dazu senkrechten Winkelhalbierenden. Hieraus folgt, daß die Moleküle der Flüssigkeit sich mit ihren Achsen in Richtung der ersten Winkelhalbierenden ausrichten werden, als würde in dieser Richtung ein äußeres elektrisches Feld auf sie wirken[1]).

Besitzen die Moleküle eine optische Anisotropie, so tritt die Polarisation in einer Doppelbrechung, die dem KERR-Effekt analog ist, in Erscheinung. Die Differenz zwischen den Brechungskoeffizienten μ_1' und μ_2' für Lichtwellen, deren elektrischer Vektor jeweils den Achsen x_1' und x_2' parallel ist, wird durch die Formel

$$\mu_1' - \mu_2' = C\,\frac{\partial v_x}{\partial x}$$

ausgedrückt, die bereits von MAXWELL gefunden wurde (der Proportionalitätsfaktor C wird MAXWELLsche Konstante genannt).

Diese Formel wurde experimentell sowohl für reine Flüssigkeiten als auch für Lösungen von Stoffen mit stark ausgedehnten (insbesondere hochpolymeren) Molekülen bis zu größten Geschwindigkeitsgradienten der Größenordnung $10^4 s^{-1}$ bestätigt. Bei großen Geschwindigkeitsgradienten ist jedoch eine der Hauptachsen des Anisotropietensors im letzteren Falle gegen die Strömungsrichtung um einen Winkel von $\alpha < 45°$ gedreht, wobei dieser Winkel, der die Richtung der bevorzugten Orientierung der Molekülachsen kennzeichnet, mit wachsendem Geschwindigkeitsgradien kleiner wird.

Diese Tatsache ist durch die folgenden Überlegungen, die von einer Reihe von Autoren dargelegt wurden (KUHN, BOEDER[2]) und anderen und als Grundlage der molekular-kinetischen Theorie der betrachteten Erscheinungen dienen können, zu erklären.

Ein Molekül $A_1 A_2$ des gelösten Stoffes wollen wir als einen dünnen Stab der Länge s betrachten und das Lösungsmittel als ein homogenes Medium, das von

---

[1]) Wir erhalten in diesem Falle $s_{11}' = \frac{2}{3}\lambda\tau \cdot E_{12}'$, $s_{22}' = -s_{11}'$. Wir bemerken noch, daß die Deformation der Flüssigkeit bei Dipolmolekülen natürlich nicht zu einer orientierenden Wirkung führen würde, wenn die Dipolachsen nicht gleichzeitig auch die Längsachsen der Moleküle wären. Hierbei werden die entgegengesetzten Orientierungen gleich oft auftreten, so daß bei einer Bewegung der Flüssigkeit keinerlei Polarisation zu beobachten ist.

[2]) W. KUHN, Kolloidz. **62**, 269, 1933; P. BOEDER, Z. f. Phys. **75**, 258, 1932; weiter J. M. BURGERS, Second Report on Viscosity and Plasticity, III, Amsterdam 1938

unendlich kleinen Teilchen gebildet wird. Wir setzen ferner voraus, daß sich der Mittelpunkt O des Moleküls A mit der gleichen Geschwindigkeit u_0 bewegt wie die umgebende Flüssigkeit im entsprechenden Punkte. Bildet die Achse des Moleküls mit der Strömungsrichtung (der x-Achse) den Winkel θ, so beträgt die Geschwindigkeit relativ zu den Molekülenden A_1 und A_2, wenn dieser Winkel konstant ist, $v = \frac{s}{2} \cdot g \cdot \sin\theta$, wobei $g = \partial u_x / \partial y$ der Geschwindigkeitsgradient im Punkte O ist.

Zerlegen wir die Relativgeschwindigkeit im Punkte A_2 in die Längskomponente $A_2 B_2 = v \cos\theta$ und die Querkomponente $A_2 C_2 = v \sin\theta = \frac{s}{2} \cdot g \cdot \sin^2\theta$, so sehen wir, daß die erste (zusammen mit der ihr entgegengerichteten Komponente am Ende A_1) bestrebt ist, das Molekül (bei $\theta > 0$) zu dehnen oder (bei $\theta < 0$) zusammenzudrücken, während die zweite (zusammen mit $A_1 C_1$) bestrebt ist, das Molekül entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn zu drehen. Kann man den Trägheitseinfluß vernachlässigen, so dreht sich das Molekül mit derjenigen Winkelgeschwindigkeit $\dot\theta$, bei der die lineare Geschwindigkeit seiner Enden, $\frac{1}{2} \cdot s \cdot \dot\theta$, mit der Querkomponente der Geschwindigkeit der Flüssigkeit übereinstimmt. Wir erhalten daher für $\dot\theta$ den Ausdruck

$$\dot\theta = g \sin^2\theta. \tag{56}$$

Es ist zu beachten, daß der Mittelwert dieser Spingeschwindigkeit der gelösten Moleküle $\overline{\dot\theta} = \Omega_3$ gleich $g/2$ ist.

Wir bezeichnen die relative Anzahl der Moleküle $A_1 A_2$, deren Achsen mit der Strömungsrichtung einen Winkel bildet, der zwischen θ und $\theta + d\theta$ liegt, mit $\varrho(\theta) \cdot d\theta$.

Führen die Moleküle neben der betrachteten ungleichmäßigen Drehung, die durch die Strömung der umgebenden Flüssigkeit verursacht wird, keinerlei weitere Bewegung aus, so führt die Bedingung stationärer Verteilung auf die Gleichung

$$\varrho\dot\theta = \text{const}, \tag{56a}$$

die zusammen mit (56) $\qquad \varrho = \dfrac{\text{const}}{\sin^2\theta}$

liefert.

Somit ist in diesem Falle die Richtung der bevorzugten Orientierung der Molekülachsen die Strömungsrichtung X (und nicht die Richtung der Winkelhalbierenden von XOY).

Dieses Ergebnis ändert sich wesentlich bei Berücksichtigung der thermischen (oder Brownschen) Drehbewegung der betrachteten Moleküle in der umgebenden Flüssigkeit. Ist diese Bewegung ungleichmäßig auf die Winkel θ verteilt, d. h. hängt ϱ von θ ab, so führt sie zu einer Diffusion nach der

Seite abnehmender ϱ. Unter diesen Bedingungen ist zur linken Seite der Gleichung (56) das Diffusionsglied $-D \cdot \partial \varrho / \partial \theta$ hinzuzufügen, so daß die Stationaritätsbedingung die Form

$$\varrho \dot{\theta} - D \frac{\partial \varrho}{\partial \theta} = \text{const} = C \tag{57}$$

annimmt, worin D der Koeffizient der Drehdiffusion (in der Ebene XOY) ist.

Dominieren die Werte des Diffusionsgliedes (was in der Tat bei nicht zu großen Abmessungen der gelösten Moleküle der Fall ist), so weicht die Verteilungsfunktion ϱ nur wenig von dem konstanten Wert $\varrho_0 = \frac{1}{2\pi}$ ab. Setzen wir $\varrho = \varrho_0 + \varrho_1$, so können wir Gleichung (57) durch folgende Näherungsgleichung ersetzen:

$$\varrho_0 \dot{\theta} - D \frac{\partial \varrho_1}{\partial \theta} = C. \tag{57a}$$

Setzen wir hier wie früher $\dot{\theta} = g \sin^2 \theta$, so erhalten wir

$$\varrho_1 = -\left(\frac{C}{D} + \frac{\varrho_0 g}{2D}\right) \theta + \frac{\varrho_0 g}{4D} \sin 2\theta.$$

Das erste Glied dieses Ausdruckes muß offensichtlich (wegen der Bedingung der Eindeutigkeit von ϱ_1) Null werden. Somit wird die Verteilungsfunktion in erster Näherung durch die Formel

$$\varrho = \varrho_0 \left(-1 + \frac{g}{4D} \sin 2\theta\right) \tag{57b}$$

wiedergegeben, die zeigt, daß die Richtung der bevorzugten Orientierung der Moleküle einen Winkel von 45° mit der Strömungsrichtung einschließt. Dies stimmt mit dem Ergebnis der oben dargelegten formalen Theorie überein.

Einen genaueren Ausdruck für die Funktion ϱ kann man durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen des Parameters $\frac{g}{2D}$ finden, der für große Gradienten oder große Moleküle nicht mehr sehr klein, sondern sogar groß gegen Eins sein kann. Im letzteren Falle ist die Reihenentwicklung nach Potenzen von $2D/g$ vorzunehmen, wobei sich die Orientierung der Moleküle derjenigen nähert, die dem Wert $D = 0$, d. h. $\theta = 0$, entspricht.

Es ist zu bemerken, daß die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten D mit Hilfe der Formel

$$\frac{1}{\alpha} = \pi \mu \left(\frac{s}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{8} s^3 \mu$$

für die Drehbeweglichkeit α von Stäbchen mit der Länge s in einer Flüssigkeit mit der Zähigkeit μ aus der EINSTEINschen Beziehung $D/\alpha = kT$ bestimmt werden kann. Wir erhalten somit

$$D = \frac{8kT}{\pi \mu s^3}.$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur um einen unwesentlichen Zahlenfaktor von der STOKESschen Formel, die von DEBYE in seiner Theorie der Polarisation von Dipolflüssigkeiten in einem veränderlichen elektrischen Feld benutzt wurde.

Die dargelegte Theorie ist mühelos auf den Fall der Orientierung und der Drehung der Moleküle im Raume (anstatt in einer Ebene) zu verallgemeinern. Wir wollen jedoch nicht bei diesem Problem verweilen und nur noch bemerken, daß ihre Ausdehnung auf eine Flüssigkeit, die nur aus Molekülen des betrachteten Typs besteht, eine wesentliche Korrektur notwendig macht, die mit der Berücksichtigung der Wechselwirkung dieser Moleküle miteinander, d. h. mit ihrer gegenseitigen Orientierung zusammenhängt (vgl. den folgenden Paragraphen).

Wenn wir zu der oben betrachteten formalen Theorie für die Orientierung der Moleküle einer Flüssigkeit bei Vorhandensein eines Geschwindigkeitsgradienten zurückkehren, so ist zu bemerken, daß eine solche Orientierung auch bei einer Bewegung völlig anderen Charakters als das gewöhnliche zähe Fließen auftritt, nämlich bei der Ausbreitung longitudinaler Schallwellen in einer Flüssigkeit. Obwohl diese Wellen in erster Linie in einer Kompression und Dilatation der Flüssigkeit bestehen, sind sie doch unvermeidlich auch mit Formänderungen, d. h. mit Schüben, verbunden, die ebenfalls einen Orientierungseffekt verursachen. Ist die Schwingungsdauer der Schallwellen groß gegenüber der Relaxationszeit τ, die in Formel (50a) auftritt, so können wir zur Bestimmung des Orientierungseffektes die statischen Beziehungen

$$\frac{1}{\tau}\, s_{ik} = \lambda \left(e_{ik} - \frac{1}{3}\, \delta_{ik}\, e \right)$$

benutzen. Diese gehen im betrachteten Falle, wo nur die Komponente $e_{11} = \partial v_x / \partial x$ von Null verschieden ist (die x-Richtung sei die Ausbreitungsrichtung der Wellen), in die Formeln

$$s_{11} = \frac{2}{3}\, \lambda \tau e_{11}, \qquad s_{22} = s_{33} = -\frac{1}{3}\, \lambda \tau e_{11} \tag{58}$$

über. Diese Formeln zeigen, daß die Moleküle in allen den Punkten vorwiegend in der Längsrichtung orientiert werden, in denen die Flüssigkeit eine Dilatation $s_{11} > 0$ erfährt, während in den Punkten mit Kompression die Orientierung vorwiegend in den Querrichtungen erfolgt. In beiden Fällen ist die Differenz der Brechungsindizes für diejenigen Lichtwellen am größten, in denen die Schwingungen des elektrischen Vektors in der Längs- bzw. in der Querrichtung relativ zu den Schallwellen erfolgen. Die Erscheinung der Doppelbrechung in zähen Flüssigkeiten mit anisotropen Molekülen unter der Einwirkung fortschreitender oder stehender Ultraschallwellen wurde experimentell zuerst von LUCAS[1]) gefunden (bei Rizinusöl) und später ausführlicher von PETRALIA[2]) untersucht. Der letztere benutzte stehende Ultra-

---

[1]) R. LUCAS, C. R. **206**, 827, 1938.

[2]) S. PETRALIA, Nuov. Cim. **17**, 498, 1940.

schallwellen, wobei er durch die Flüssigkeit ein Bündel Lichtstrahlen sandte, die zur Wellenebene parallel liefen und unter einem Winkel von 45° gegen diese Ebene polarisiert waren. Bei einer Betrachtung des durchgefallenen Lichtes mit gekreuzten Nicols beobachtete er eine Reihe gleich weit voneinander entfernter heller Streifen, die den Bäuchen der Ultraschallwellen entsprachen. Diese Effekte zeigten sich noch stärker bei Suspensionen von nadelförmigen kristallinen Teilchen.

Die Ergebnisse der Versuche von PETRALIA stimmen mit der Näherungstheorie für außerordentlich kleine Relaxationszeiten τ der untersuchten Flüssigkeiten im Vergleich zur Schwingungsdauer der benutzten Ultraschallwellen genau überein. Ließen wir diese Voraussetzung fallen, so würden wir für die Versuchsbedingungen von PETRALIA die folgenden Beziehungen erhalten:

$$\frac{ds_{11}}{dt} + \frac{1}{\tau} s_{11} = \frac{2}{3} \lambda e_{11}, \qquad s_{22} = s_{33} = -\frac{1}{2} s_{11}. \tag{58a}$$

Für harmonische Schwingungen mit der (Ultraschall-) Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ kann man e_{ik} und s_{ik} proportional $e^{i\omega t}$ setzen, so daß die erste der Gleichungen (58a) in

$$\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right) s_{11} = \frac{2}{3} \lambda e_{11}$$

übergeht, woraus

$$s_{11} = \frac{2}{3} \frac{\lambda \tau e_{11}}{1 + i\omega\tau} \tag{58b}$$

folgt.

Hieraus geht hervor, daß der betrachtete Effekt für $\omega\tau \gg 1$ verschwindet (da die Schwingungen der Moleküle dann denen der Ultraschallwellen nicht folgen können).

Da der Grad der Anisotropie einer Flüssigkeit unter dem Einfluß von Ultraschallwellen nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich schwankt, wobei die Phase von monochromatischen Lichtwellen, die mit dieser oder jener Polarisationsrichtung die Flüssigkeit durchlaufen, moduliert wird, müßten wir bei einer Spektraluntersuchung dieser Strahlen neben der nichtverschobenen Linie ν' zwei Linien beobachten können, die gegenüber dieser um die Frequenz der Ultraschallwellen nach beiden Seiten verschoben sind.

Dieser Effekt ist praktisch nicht zu beobachten, da die Frequenz selbst des höchsten Ultraschalls gegenüber der Frequenz von Lichtschwingungen außerordentlich klein ist.

Wir können jedoch erwarten, daß analoge Effekte bei der Streuung des Lichtes an den „Hyperschallwellen", die den Hauptteil der Wärmebewegung in flüssigen (und festen) Körpern bilden, im Falle von Flüssigkeiten mit optisch anisotropen Molekülen zu beobachten sind.

Hierbei ist die Streuung des Lichtes an den Schallwellen, die von einer Modulation der Amplitude der gestreuten Lichtstrahlen begleitet wird, zu unterscheiden vom Durchgang von (polarisiertem) Licht durch ein optisch

inhomogenes Medium, der von einer Modulation der Phase der hindurchgetretenen Lichtstrahlen begleitet wird. In beiden Fällen ist die Modulationsfrequenz gleich der Frequenz der Schallwellen. Im ersten Falle fehlt jedoch die nichtverschobene Spektrallinie im gestreuten Licht entweder völlig oder sie ist nur mit relativ geringer Intensität vorhanden. Im zweiten Falle ist sie unvergleichlich viel intensiver als die beiden verschobenen Frequenzen. Der Einfluß der Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern auf durchgehendes Licht wurde bis jetzt noch nicht untersucht.

§ 9. Die Anisotropiefluktuationen von Flüssigkeiten und die hierdurch verursachte Lichtstreuung

Die optische Anisotropie von Molekülen äußert sich in der Lichtstreuung auf zwei verschiedene Arten, entsprechend dem zweifachen Charakter ihrer Wärmedrehbewegung, die diese Lichtstreuung hervorruft. Die Wärmedrehbewegung der Moleküle ist nämlich einerseits ein unabhängiger Bestandteil ihrer Wärmebewegung, entsprechend den drei Freiheitsgraden der Rotation (oder den beiden Freiheitsgraden im Falle zweiatomiger Moleküle), der ihre räumliche Orientierung kennzeichnet. Da andererseits diese Drehbewegung mit der Translationsbewegung, d. h. mit der Verschiebung der Schwerpunkte, verknüpft ist, muß sie sich sozusagen der Translationskomponente der Wärmebewegung „anpassen", die nach der DEBYEschen Theorie durch eine Superposition von longitudinalen und transversalen Hyperschallwellen beschrieben werden kann.

Diese „Anpassung der Orientierungsdrehungen", die dem oben betrachteten Effekt der Doppelbrechung in einem Ultraschallwellenfeld entspricht, tritt nach E. F. GROSS in Form eines mehr oder weniger verwaschenen depolarisierten Hintergrundes, der die RAYLEIGH-Linie umgibt[1]), in Erscheinung. Die Breite dieses Hintergrundes kann um einige Dutzend Mal größer sein als die Breite des RAYLEIGH-Dubletts, d. h. sie kann auf dem Frequenzband einige $10^{11}\,s^{-1}$ betragen.

Mit einer Erniedrigung der Temperatur wird der Hintergrund allmählich schmaler, was nach GROSS durch das Anwachsen der Zähigkeit der Flüssigkeit und folglich der Relaxationszeit τ zu erklären ist. Nach Formel (58b) tritt die Anpassung der Orientierungsdrehungen praktisch nur bei solchen Hyperschallwellen in Erscheinung, deren Frequenz kleiner als der Kehrwert der Relaxationszeit τ ist.

Durch Gleichsetzen der letzteren mit dem Kehrwert der Hintergrundsbreite erhielt GROSS für eine Reihe von Flüssigkeiten die richtige Temperaturabhängigkeit von τ (τ ändert sich direkt proportional der Zähigkeit), während die Zahlenwerte für Monochlorbenzol, das eine Dipolflüssigkeit darstellt, nahe

---

[1]) Siehe E. GROSS et M. VUKS, J. Phys. Rad. (7), 7, 113, 1936; E. F. GROSS und A. I. RASKIN, Nachr. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Phys. Serie (Е. Ф. Гросс и А. И. Раскин, Изв, АН СССР сер. физ.) 4, 29, 1940; E. F. GROSS und A. W. KORSCHUNOW (Е. Ф. Гросс и А. В. Коршунов), ebenda 4, 32, 1940.

bei denen liegen, die aus der DEBYEschen Theorie der dielektrischen Verluste folgen[1]).

Nach der Meinung von GROSS spielt die BRILLOUINsche Interferenzbedingung $2\lambda \sin\theta = \lambda'$, die die Breite des RAYLEIGH-Dubletts bestimmt, für den das letztere umgebenden Hintergrund, dessen Breite nur durch die Bedingung $\Delta\nu \leqq 1/\tau$ begrenzt ist, keine Rolle (siehe Kapitel IV, § 9). Von diesem Standpunkt aus müßte die Streuung von Licht an den Schwingungen der Anisotropie einer Flüssigkeit, die durch longitudinale Schallwellen verursacht werden, inkohärenten Charakter tragen. Es ist jedoch nicht möglich, diese Inkohärenz theoretisch zu begründen. Da die Schwingungen der Anisotropie durch Schallwellen hervorgerufen werden und deshalb genau im Takt mit letzteren erfolgen, muß die durch sie verursachte zusätzliche Lichtstreuung den gleichen kohärenten Charakter besitzen wie die, die unmittelbar von den Dichteschwankungen abhängt. Von diesem Standpunkt ausgehend, der quantitativ von M. A. LEONTOWITSCH[2]) entwickelt wurde, ist der GROSSsche Hintergrund als das Ergebnis einer Verwaschung des RAYLEIGH-Dubletts infolge der ungenauen Erfüllung der BRILLOUINschen Interferenzbedingung durch die A b s o r p t i o n der entsprechenden Schallwellen bei ihrer Ausbreitung in dem betrachteten Körper anzusehen[3]).

Die BRILLOUINsche Bedingung $2\lambda \cdot \sin\theta = \lambda'$ setzt voraus, daß sich sowohl die Schallwellen als auch die Lichtwellen ohne Dämpfung im Körper ausbreiten. Ein System gedämpfter Schallwellen, die sich in Richtung der positiven x-Achse ausbreiten, d. h. das durch die Formel

$$\psi = A e^{-\alpha x + i(kx - \omega t)} \qquad (x \geqq 0)$$

charakterisiert wird, worin $k = 2\pi/\lambda$ und $\omega = 2\pi\nu$ ist, kann durch ein FOURIERintegral als Superposition einer Anzahl ungedämpfter Wellen mit der gleichen Frequenz ω und allen möglichen Wellenzahlen $q = 2\pi/\lambda$ dargestellt werden. Hierbei sind die Amplituden dieser Wellen praktisch nur in einem Intervall der Breite $\Delta q = \alpha$ (in der Skala der Wellenzahlen) um den Mittelwert $q = k$ von Null verschieden. Setzen wir nämlich

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(q)\, e^{i(qx - \omega t)}\, dq,$$

so gilt (für $t = \text{const}$)

$$\varphi(q) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \psi(x)\, e^{-iqx}\, dx = \frac{1}{2\pi} A e^{-i\omega t} \int_0^\infty e^{-[\alpha + i(q-k)]x}\, dx,$$

---

[1]) Nach DEBYE ist $\tau = \frac{4\pi\mu a^3}{kT}$, worin a der „Radius" des Moleküls ist.

[2]) M. A. LEONTOWITSCH, J. f. exp. u. theor. Phys. (М. А. Леонтович, ЖЭТФ), 1941.

[3]) LEONTOWITSCH beschränkt sich auf eine formale Ableitung dieses Ergebnisses, wobei er seinen physikalischen Sinn nicht zu analysieren versucht.

d. h.
$$\varphi(q) = \frac{A'}{2\pi} \frac{1}{\alpha + i(q-k)} \tag{59}$$
oder
$$|\varphi(q)|^2 = \frac{A'^2}{4\pi^2} \frac{1}{\alpha^2 + (q-k)^2}. \tag{59a}$$

Das Maximum dieses Ausdruckes entspricht dem Wert $q = k$, wobei seine Halbwertsbreite die Größenordnung von α besitzt.

Hieraus folgt, daß an der Streuung der Lichtwellen um einen gegebenen Winkel 2θ nicht nur solche Hyperschallwellen beteiligt sind, für die die BRILLOUINsche Bedingung $2\lambda \sin\theta = \lambda'$ exakt erfüllt ist, sondern auch alle Wellen, deren Wellenzahl innerhalb eines Intervalles $\Delta k = \alpha$, das den oben genannten Wert $2\pi/\lambda$ enthält, liegen. Das entsprechende Frequenzintervall $\Delta\omega = \alpha \cdot v$, wobei v die Schallgeschwindigkeit ist, stellt die Breite jeder der Komponenten des RAYLEIGH-Dubletts dar. Ist diese Breite wesentlich größer als der Abstand zwischen den beiden Komponenten, so werden letztere zu einem „Hintergrund" verwaschen.

Diese Bedingung kann offensichtlich nicht von den Longitudinalwellen erfüllt werden, da diese bei ihrer Ausbreitung nur sehr wenig gedämpft werden. Sie wird jedoch von nicht zu kurzen Transversalwellen erfüllt, deren Frequenz wesentlich kleiner als der Kehrwert der MAXWELLschen Relaxationszeit $\tau = \eta/G$ ist, wobei G der Schubmodul der betrachteten Flüssigkeit und η ihre Zähigkeit sind.

Wie im § 8 des vorigen Kapitels gezeigt wurde, ist der Dämpfungskoeffizient $\alpha \cdot \lambda$ längs einer Strecke, deren Länge gleich der Wellenlänge ist, in diesem Falle ($\omega\tau \ll 1$) gleich $\frac{1}{\omega\tau}$. Dies bedeutet, daß für $\omega \ll 1/\tau$ die Breite des Hintergrundes $\Delta\nu$ größer sein muß als die Breite des RAYLEIGH-Dubletts (für Transversalwellen), die aus der BRILLOUINschen Theorie zu bestimmen ist.

Setzen wir $\alpha = \frac{1}{\omega\tau\lambda}$, so erhalten wir $\Delta\nu = 1/\tau$, was mit den experimentellen Ergebnissen von GROSS übereinstimmt[1]). Wir bemerken noch, daß

[1]) Diese Ableitung enthält Fehler, die wohl durch Verwechslung von ω und ν entstanden sind. Die Aufspaltung des RAYLEIGH-Dubletts ist $\Delta\nu' = \nu = v/\lambda$. Die Breite der RAYLEIGH-Linien infolge der Streuung an Wellen mit um $\Delta k = \alpha$ vom BRILLOUINschen Idealwert abweichender Wellenzahl ist $\Delta(\Delta\nu') = \Delta\nu = \frac{v \cdot \alpha}{2\pi}$. Eine Verwaschung der Linien tritt auf, wenn die Breite mindestens gleich der Aufspaltung ist, also $\Delta\nu' \geqq \Delta\nu$ wird, d. h. für $\alpha \cdot \lambda \geqq 2\pi$. Im Kap. IV, § 8 (wo übrigens die Bezeichnung α für den hier $\alpha \cdot \lambda$ genannten Koeffizienten benutzt wurde), ist gezeigt, daß für $\omega \cdot \tau \ll 1$ tatsächlich $\alpha \cdot \lambda = 2\pi$ ist. Unter Verwendung der Relaxationszeit τ läßt sich das Ergebnis aus IV, § 8, auch schreiben: $\alpha \cdot \lambda = \frac{\pi}{\omega\tau} = \frac{1}{2\nu\tau}$. Damit ergibt sich für die Breite der RAYLEIGH-Linien $\Delta\nu = \frac{v \cdot \alpha}{2\pi} = \frac{\nu \cdot \lambda \cdot \alpha}{2\pi} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{\tau}$, was mit der Forderung von GROSS übereinstimmt. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

die durch die DEBYEsche Formel bestimmte Relaxationszeit, die GROSS beim Vergleich der gemessenen Breite des Hintergrundes für Monochlorbenzol mit den theoretischen Ergebnissen benutzte, praktisch mit der Relaxationszeit $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}$ übereinstimmt, die nach unserer Theorie (Kapitel IV, § 2) im Ausdruck für den Zähigkeitskoeffizienten auftritt, der nämlich $\eta \approx \frac{kT}{\pi \delta^3} \cdot \tau$ wird, wenn $\delta \approx a$ ist.

Die Intensitätsverteilung im Hintergrund (den einige Autoren mit den „Flanken" der RAYLEIGH-Linie identifizieren) wird durch die Formel (59a) bestimmt, worin $q - k$ den in Wellenzahlen gemessenen Abstand vom Zentrum der RAYLEIGH-Linie (oder genauer: von der entsprechenden Komponente des idealen Dubletts) bedeutet.

Diese Formel stimmt mit experimentellen Ergebnissen von BAI überein[1]). BAI versucht, die betrachtete Abhängigkeit durch eine Exponentialfunktion darzustellen: $J \sim e^{-\gamma (q-k)}$, wobei die Größe $1/\gamma$ ein Maß für die Breite der Kurve ist, die sich als der Zähigkeit der Flüssigkeit umgekehrt proportional erweist. Der theoretische Ausdruck (59a) stimmt jedoch ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze der Versuche mit den Ergebnissen von BAI überein.

Es ist noch zu bemerken, daß der Proportionalitätsfaktor A′ in (59a) dem Betrag der optischen Anisotropie der Moleküle proportional ist, was auch mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

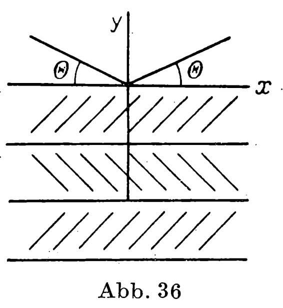


Abb. 36

Wir werden dieses Problem nicht eingehender behandeln und beschränken uns auf folgende Anmerkungen:

Breiten sich ebene Transversalwellen in Richtung der y-Achse, sagen wir: nach oben, aus, wobei die Teilchen in Richtung der x-Achse schwingen (Abb. 36), so ist der Geschwindigkeitsgradient $\partial v_x / \partial y$ abwechselnd positiv und negativ, so daß die bevorzugte Orientierungsrichtung der Moleküle (wenn diese stabförmig sind) mit der Normalen zur Wellenfläche einen Winkel von 45° bilden wird (wie dies in Abb. 36 durch die Strichelung angedeutet ist).

Bei langsamen Schwingungen wird der Orientierungsgrad durch Formel (55a) bestimmt, während bei schnellen Schwingungen, deren Frequenz größer oder gleich dem Kehrwert der Relaxationszeit τ' ist, die die Geschwindigkeit für die Einstellung des Gleichgewichtes der Winkelverteilung in einer stationären Strömung einer zähen Flüssigkeit charakterisiert, der Orientierungsgrad dem Ausdruck $\frac{\lambda \cdot e_{ik} \cdot \tau'}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau'}$ proportional ist, d. h. dem Ausdruck (58b), in dem τ durch τ' ersetzt wurde.

Es ist zu beachten, daß die „Orientierungsrelaxationszeit" τ' der Moleküle im allgemeinen von der MAXWELLschen Translationsrelaxationszeit τ (die

---

[1]) K. BAI, Proc. Ind. Ac. Sci. **13**, 439, 1941.

annähernd mit der mittleren Verweilzeit der Moleküle im Sinne der Theorie aus Kapitel IV, § 2, übereinstimmt) wesentlich verschieden ist.

Man erkennt leicht, daß die Intensität des gestreuten Lichtes, das den GROSSschen „Hintergrund" bildet, bei einer Berücksichtigung der beiden Relaxationseffekte, die mit der Dämpfung der elastischen Transversalwellen und der Orientierung der Moleküle bei dem zähen Fließen, das durch diese Wellen hervorgerufen wird, zusammenhängen, dem Produkt der Ausdrücke $\frac{1}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2}$ und $\frac{1}{\left(\frac{1}{\tau'}\right)^2 + \omega^2}$ proportional ist. (Den ersten dieser beiden Ausdrücke erhält man aus (59a) beim Übergang von den Wellenzahlen zu den Frequenzen.)

Der betrachtete Mechanismus der Lichtstreuung an Transversalwellen setzt voraus, daß die Richtung der elektrischen Schwingungen der Lichtwelle der Ebene xy der elastischen Schwingungen parallel ist (oder mit dieser einen von 90° verschiedenen Winkel bildet). Der Winkel, den hierbei die Lichtschwingungen mit der Richtung der bevorzugten Orientierung der Moleküle bilden, ist in den geradzahligen Schichten (deren Dicke gleich der halben Wellenlänge der elastischen Wellen ist, vgl. Abb. 36) gleich $45° - \theta$ und in den ungeradzahligen gleich $45° + \theta$. Der Brechungsindex der Lichtstrahlen ist somit in geraden und ungeraden Schichten verschieden, wodurch auch die Lichtstreuung hervorgerufen wird (wenn die BRILLOUINsche Bedingung $2\lambda \cdot \sin\theta = \lambda'$ annähernd erfüllt ist). Wenn die elektrischen Schwingungen der einfallenden Lichtstrahlen senkrecht zur Einfallsebene verlaufen, sind gerade und ungerade Schichten einander äquivalent, so daß die durch ihren Wechsel verursachte Inhomogenität des Körpers keine Lichtstreuung hervorrufen kann.

Bei Verwendung unpolarisierten Lichtes müßte das gestreute Licht, das den GROSSschen Hintergrund bildet, nach der dargelegten Theorie vollständig polarisiert sein (und zwar in der Ebene, die zur Einfallsebene senkrecht ist). Die Versuche von BAI und GROSS zeigen jedoch, daß das Licht tatsächlich teilweise unpolarisiert ist, und zwar entsprechend den Drehfluktuationen der Moleküle (d. h. den Fluktuationen ihrer Orientierung), völlig unabhängig vom Orientierungsgrad. Dieses Ergebnis ist in voller Übereinstimmung mit der Theorie der Lichtstreuung infolge der Dreh- (Orientierungs-) Fluktuationen, die einen von der Translation der Moleküle unabhängigen Bestandteil ihrer Wärmebewegung bilden.

Neben dem RAYLEIGH-Dublett mit Verschiebungen der Größenordnung 10^{10} s^{-1} und dem bei Flüssigkeiten mit anisotropen Molekülen das Dublett umgebenden Hintergrund mit einer Breite in der Größenordnung von 10^{11} s^{-1} entdeckte GROSS an den Rändern des letzteren noch eine schwächere Streuung, die er die „Flanken" der RAYLEIGH-Linie nannte. Die Breite dieser „Flanken" besitzt die Größenordnung 10^{12} s^{-1}, wobei sie von den RAMAN-Linien, die den innermolekularen Schwingungen entsprechen ($\approx 10^{14}$ s^{-1}), durch ein mehr oder weniger breites Intervall getrennt werden, in dem die

Intensität des kombiniert-gestreuten Lichtes außerordentlich gering ist. Bei einer Kristallisation derartiger Flüssigkeiten beobachtet man anstelle der „Flanken" der RAYLEIGH-Linie verwaschene Linien. Diese treten im gasförmigen Zustand nicht auf und werden offensichtlich durch „intermolekulare" Schwingungen hervorgerufen, die von denen verschieden sind, die das gewöhnliche DEBYE-Spektrum bilden, obwohl sie frequenzmäßig den Grenzwerten des letzteren nahe kommen. Die Natur dieser Schwingungen ist bisher nicht völlig geklärt. Einige von ihnen entsprechen offensichtlich Drehschwingungen, die sich im Kristall in Form von Wellen ausbreiten, die den von uns im Kapitel II, § 5, für den Spezialfall von Dipolmolekülen betrachteten ähnlich sind. Beim Schmelzen der Kristalle verbreitert sich das Spektrum dieser Drehschwingungen, wobei sie in Form der Flanken der RAYLEIGH-Linie in Erscheinung treten. Bei verschiedenen Stoffen, wie beispielsweise bei Benzophenon, erfahren gewisse RAMAN-Linien, die intermolekulare Schwingungen charakterisieren, beim Übergang des Körpers aus dem kristallinen Zustand in den flüssigen nahezu keine Veränderung. Diese Tatsachen geben eine überzeugende Bestätigung dafür, daß sowohl die translatorische Wärmebewegung als auch die Orientierungswärmebewegung (Drehbewegung) in den Flüssigkeiten den gleichen Schwingungscharakter beibehalten, den sie in kristallinen Körpern besitzen (wobei das Verhalten jedoch durch die kurzzeitigen Änderungen der Gleichgewichtslage oder der Gleichgewichtsorientierung komplizierter wird). Eine Erklärung des Charakters der Wärmebewegung der Moleküle, insbesondere ihrer Drehbewegung, in Kristallen und Flüssigkeiten auf der Grundlage einer vergleichenden Analyse der RAMAN-Spektren im GROSSschen Bereich kleiner Frequenzen ist eine überaus interessante Aufgabe, die bisher praktisch noch nicht untersucht wurde.

Die Frage des Einflusses der Orientierungsfluktuationen optisch anisotroper Moleküle auf die Streuung des Lichtes wurde von RAMAN selbst und seinen Mitarbeitern noch vor der Entdeckung des RAMAN-Effektes untersucht[1]). Hierbei interessierten sie sich vor allem für die Depolarisation des Lichtes bei der Streuung (um 90°) in gasförmigen Körpern und setzten die Orientierungen der verschiedenen Moleküle als voneinander völlig unabhängig voraus. Etwas später untersuchte GANS[2]) die Streuung des Lichtes in Flüssigkeiten und versuchte formal die Orientierungswechselwirkung zwischen den Molekülen zu berücksichtigen. Er betrachtete anstelle der Schwankungen in den Orientierungen der einzelnen Moleküle die durch diese hervorgerufenen Anisotropieschwankungen kleiner Volumenelemente der Flüssigkeit.

Die Anisotropie irgendeines kleinen Flüssigkeitsvolumens v kann hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften durch die Abweichung des Tensors der Dielektrizitätskonstante ε_{ik} vom Mittelwert, der auf die skalare Größe ε_0 führt (die dem Tensor $\varepsilon_0 \cdot \delta_{ik}$ äquivalent ist), gekennzeichnet werden. GANS setzte voraus, daß diese Abweichung von einem Anwachsen der freien Energie um ΔF begleitet wird, die eine quadratische Funktion der Größen

1) C. V. RAMAN and K. S. RAO, Phil. Mag. **46**, 426, 1923.

2) R. GANS, Zs. f. Phys. **17**, 353, 1923.

$\Delta \varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik} - \delta_{ik} \cdot \varepsilon_0$ ist. Wenn wir dieses Anwachsen auf die Volumeneinheit beziehen und berücksichtigen, daß die Flüssigkeit im Mittel isotrop ist, ist zu setzen

$$\Delta F = \frac{1}{2} \alpha \left(\sum_i \Delta \varepsilon_{ii} \right)^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_i \sum_k (\Delta \varepsilon_{ik})^2,$$

worin α und β positive Koeffizienten sind und $\Sigma \Delta \varepsilon_{ii}$ und $\Sigma\Sigma\ (\Delta \varepsilon_{ik})^2$ die lineare und die quadratische Invariante des Tensors $\Delta \varepsilon_{ik}$ sind. Die erste von diesen hängt mit den Dichteänderungen der Flüssigkeit zusammen, so daß man den Koeffizienten α proportional zum Kompressionsmodul der Flüssigkeit annehmen kann. Der Koeffizient β kann mit dem Schubmodul zusammenhängen, wenn die Anisotropieschwankungen in der Flüssigkeit durch Schubdeformationen verursacht sind[1]), oder β kann eine völlig andere Natur besitzen, die nicht mit den Translations-, sondern mit den Drehbewegungen der Teilchen zusammenhängt.

Wie dem auch sei, aus dem vorhergehenden Ausdruck für ΔF folgt, daß die Mittelwerte der Quadrate der Fluktuationen die Form

$$\overline{(\Delta \varepsilon_{11})^2} = \overline{(\Delta \varepsilon_{22})^2} = \overline{(\Delta \varepsilon_{33})^2} = \frac{kT}{\alpha' v},$$

$$\overline{(\Delta \varepsilon_{12})^2} = \overline{(\Delta \varepsilon_{23})^2} = \overline{(\Delta \varepsilon_{31})^2} = \frac{kT}{\beta' v}$$

besitzen, wobei α' und β' Konstanten sind, die leicht durch die Koeffizienten α und β auszudrücken sind.

Die Resultate der Theorie von GANS unterscheiden sich von den Ergebnissen der Theorie von RAMAN bei Gasen nur dadurch, daß beide Teile des gestreuten Lichtes, sowohl der vollständig polarisierte (der von den Dichteschwankungen abhängt), als auch der teilweise unpolarisierte (der von den Orientierungsschwankungen abhängt), der absoluten Temperatur der Flüssigkeit proportional sind (während sie bei Gasen nicht von der Temperatur abhängen). Dieses Ergebnis ist mit den Experimenten in voller Übereinstimmung.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lichtstreuungen durch Gase und durch Flüssigkeiten (sowie auch durch feste Körper) zeigte sich erst nach der Entdeckung von RAMAN bei der Untersuchung der spektralen Verteilung von Intensität und Polarisation des gestreuten Lichtes in der Nähe der nichtverschobenen RAYLEIGH-Linie.

Bei Gasen entspricht diese Verteilung der Drehbewegung der Moleküle und führt zu einer großen Anzahl von „Rotationslinien", die zu einem praktisch kontinuierlichen Band zusammenfließen, das durch zwei Intensitätsmaxima im Bereich der Rotationsfrequenzen $\Delta \nu$ charakterisiert wird, die bei der betrachteten Temperatur vorherrschen und aus der Formel

$$\frac{1}{2} J (2\pi \Delta \nu)^2 = \frac{1}{2} kT$$

[1]) In diesem Falle würde sich die Flüssigkeit wie ein amorpher fester Körper mit unendlich großer Zähigkeit verhalten, und die Anisotropieschwankungen wären auf den gut bekannten elastisch-optischen Effekt zurückzuführen.

bestimmt werden, in der J das Trägheitsmoment des Moleküls um eine seiner Achsen ist.

Würden sich die Moleküle im flüssigen Zustande ebenso wie im gasförmigen Zustande frei drehen, so würden die Flanken der RAYLEIGH-Linie eine ähnliche Form besitzen. In Wirklichkeit nimmt jedoch die Intensität dieser Flanken zu beiden Seiten des Maximums (das in der Mitte liegt) monoton ab.

§ 10. Die gegenseitige Orientierung der Moleküle in Flüssigkeiten; Schwärme und cybotaktische Bereiche

Wir haben bei unseren bisherigen Betrachtungen der verschiedenen Orientierungseffekte noch kaum das Problem der gegenseitigen Orientierung der Moleküle behandelt, wenn man von dem Fall der kleinen Moleküle, die man als punktförmige Dipole oder Quadrupole usw. behandeln kann, absieht. Die Moleküle größerer Abmessungen sind nach LANGMUIR als kleine feste Körper zu behandeln, die eine bestimmte, beispielsweise stabartige Form besitzen. Hierbei kann man die Anziehungskräfte zwischen ihnen als Oberflächenkräfte, d. h. die Energie dieser Kräfte als eine Oberflächenenergie, ansehen. Der Minimalwert dieser Energie entspricht einer gegenseitigen Berührung benachbarter Moleküle an ihren sämtlichen Flächen (Näheres darüber siehe Kapitel VI, § 5).

Bei niedrigen Temperaturen ist die vorteilhafteste Anordnung einer großen Anzahl von gleichwertigen Molekülen ein regelmäßiger Aufbau, bei dem sie einander möglichst dicht berühren, so daß sie einen kristallinen Körper bilden. Bei höheren Temperaturen führt die Wärmebewegung zu einer Störung dieser Regelmäßigkeit, wobei sie den für den flüssigen Zustand charakteristischen Aufbau erzeugt. Bei Stoffen, deren Moleküle eine stark ausgeprägte stabförmige Gestalt haben, beobachtet man zwischen dem kristallinen und dem gewöhnlichen flüssigen Zustand einen Zwischenzustand, den „flüssig-kristallinen" oder „anisotrop-flüssigen" Zustand, der, wie bereits im Kapitel II erwähnt wurde, durch das Beibehalten einer Fernordnung in der Orientierung der Moleküle beim Verlust der Fernordnung in der Anordnung ihrer Schwerpunkte gekennzeichnet ist. Hierbei erstreckt sich die Orientierungsordnung nicht auf das gesamte Volumen der „kristallinen Flüssigkeit", sondern wird nur innerhalb gewisser makroskopisch kleiner Bereiche beibehalten, die nach ORNSTEIN „Schwärme" genannt werden. Ähnliche hinsichtlich der Orientierung geordnete Bereiche, jedoch mit bedeutend kleineren Abmessungen, existieren auch im gewöhnlichen „amorphen", flüssigen Zustand, wo sie nach einem Vorschlag von STEWART cybotaktische Bereiche genannt werden. Ihr Vorhandensein bei organischen Substanzen mit stabförmigen Molekülen (Paraffinen, Fettsäuren, Alkoholen, Äthern) wird am überzeugendsten durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen, die ein stark ausgeprägtes Beugungsmaximum zeigt, das den Querabmessungen der Moleküle (in der Größenordnung von 5 Å) entspricht und durch eine mehr oder weniger parallele Anordnung derselben unter gegenseitiger Berührung in der Längsrichtung hervorgerufen wird.

Wenn die Moleküle hierbei die Tendenz haben, längs gleicher Teile ihrer Oberflächen miteinander in Berührung zu kommen, so daß sich ihre gleichnamigen Enden in ein und derselben Ebene befinden (ähnlich in die Schachtel gepackten Zündhölzern), so zeigen sich auf den Röntgenogrammen zusätzliche Beugungsmaxima, die der einfachen oder der doppelten Moleküllänge entsprechen.

Die reale Existenz solcher Schwärme oder cybotaktischer Bereiche in anisotropen oder amorphen Flüssigkeiten mit sehr langgezogenen Molekülen unterliegt keinen Zweifel. Ihre Abmessungen, der Charakter der Grenzen zwischen ihnen und die Änderungen dieser beiden Faktoren im Laufe der Zeit sowie unter dem Einfluß verschiedener äußerer Kräfte sind jedoch bis heute nur wenig untersucht.

Die Abmessungen können im Falle flüssiger Kristalle unter dem Einfluß der ausrichtenden Wirkung fester Wände (wobei die Moleküle verschiedener Flüssigkeiten bestrebt sind, sich senkrecht, die anderer Flüssigkeiten dagegen, sich parallel zur Wand auszurichten), eines magnetischen oder elektrischen Feldes usw. einige Millimeter erreichen. Beim Fehlen derartiger Einwirkungen, d. h. bei spontanem Zerfall eines flüssigen Kristalles in Schwärme, besitzen die letzteren in der Regel lineare Abmessungen der Größenordnung 10^{-5} cm, wenn man nach der magnetischen Suszeptibilität urteilt, wobei man annimmt daß sich die Schwärme wie kleine, feste Körper drehen können (d. h. ohne dabei die relative Anordnung der Orientierung der sie bildenden Moleküle zu ändern). Diese von KAST und ORNSTEIN entwickelte Vorstellung kann jedoch nicht gleichzeitig auf verschiedene einander angrenzende Schwärme angewendet werden, da andernfalls bei einer Drehung auch nur eines von ihnen zwischen ihnen „Spielräume" entstehen würden. Das Fehlen solcher Spielräume erfordert eine Verformung der Schwärme bei einer Änderung ihrer Orientierung, d. h. zugleich eine Änderung in der Anordnung der Schwerpunkte der Moleküle. Wenn wir uns jedoch von der Unvermeidlichkeit des Auftretens einer solchen Korrelation zwischen Änderungen der Anordnung und der Orientierung der Moleküle überzeugt haben, einer Korrelation, die sich aus der Konstanz der mittleren Dichte des von den Molekülen gebildeten Körpers ergibt, kommen wir natürlich zu einer Ablehnung der Vorstellung von KAST und ORNSTEIN von einer „Festkörperähnlichkeit" der Schwärme. Wenn wir diese Vorstellung nur hinsichtlich der Einzelmoleküle beibehalten wollen, haben wir anzunehmen, daß eine Änderung der Orientierung eines Schwarmes durch eine gleichzeitige Drehung jedes Moleküls und eine Verschiebung seines Schwerpunktes in der Weise erfolgt, daß der Kontakt zwischen den Molekülen nicht gestört wird, d. h., daß zwischen ihnen keine Spielräume auch nur molekularer Abmessungen entstehen.

Unter diesen Bedingungen ist eine Veränderung der Orientierung eines Schwarmes mit einer Veränderung seiner Form verbunden, die bei einer Drehung um ungefähr 90° am größten ist.

In dieser eigenartigen Kinematik der Schwärme besteht nach unserer Meinung der wesentliche Unterschied zu den „Mikrokristallen," die sich, da sie feste Körper sind, als Ganzes ohne irgendwelche Deformationen drehen.

Bei Flüssigkeiten ist umgekehrt eine Drehung der Schwärme nicht ohne ihre Verformung möglich. Die Zähigkeit der Flüssigkeit begrenzt hierbei lediglich die Geschwindigkeit dieser Deformation.

Die Orientierung der Moleküle innerhalb ein und desselben Schwarmes kann sich allmählich von Punkt zu Punkt ändern, was offensichtlich mit einer gewissen zusätzlichen „Deformationsenergie" verknüpft ist. Beim Übergang von einem Schwarm zu einem benachbarten kann sich die Orientierung der Moleküle beliebig schnell um einen Winkel der Größenordnung 90° ändern. Diesem Übergang entspricht eine zusätzliche Energie, die man als Oberflächenenergie der Schwärme behandeln kann, da sie der Größe ihrer gegenseitigen Berührungsfläche proportional ist.

Bei anisotropen Flüssigkeiten behalten die Schwärme eine unveränderte Struktur bei, wenn keine äußeren Einwirkungen vorhanden sind. Dies geht aus der Unveränderlichkeit des unter diesen Bedingungen im Polarisationsmikroskop beobachteten Bildes hervor. Hieraus folgt, daß die Schwärme in diesem Falle „athermischer" Herkunft sind, d. h., daß sie thermodynamisch stabile Gebilde darstellen, die weder spontan als Ergebnis der mit der Wärmebewegung verknüpften Fluktuationen entstehen, noch auf diese Weise spontan verschwinden können. In dieser Hinsicht stellen sie eine gewisse Analogie zu den Mikrokristallen dar, aus denen die gewöhnlichen Festkörper bestehen. Im letzteren Falle ergibt sich die Mikrokristallstruktur nicht aus den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, sondern aus der Kinetik der Kristallisation, die mit der gleichzeitigen Entstehung einer großen Anzahl von Kristallisationszentren innerhalb der Schmelze und der Schwierigkeit einer Rekristallisation des sich beim Erstarren herausbildenden mikrokristallinen Haufwerkes zusammenhängt.

In anisotropen Flüssigkeiten ist die thermodynamische Gleichgewichtsstruktur diejenige, bei der die gesamte Masse nur einen einzigen Schwarm darstellt (eine solche „Monolithstruktur" wird experimentell dadurch realisiert, daß man Tröpfchen des entsprechenden Stoffes zwischen Objekt- und Deckglas eines Mikroskops bringt). Der Zerfall dieser Masse in einzelne Schwärme hängt offensichtlich mit der Kinetik ihrer Bildung aus der flüssig-amorphen oder aus der fest-kristallinen Phase zusammen.

Völlig anders verhalten sich die Dinge bei den „cybotaktischen Bereichen" der gewöhnlichen Flüssigkeiten mit langgezogenen stabförmigen Molekülen (insbesondere bei denjenigen „amorphen" Flüssigkeiten, in die die flüssigen Kristalle beim „Schmelzen" übergehen). Diese Bereiche unterscheiden sich von den Schwärmen nicht nur durch ihre sehr kleinen Abmessungen, sondern auch durch ihren fluktuierenden Charakter. Die Aufteilung einer derartigen organischen Flüssigkeit, beispielsweise von geschmolzenem Paraffin, in solche Mikroschwärme (die schon wegen der kinetischen Besonderheit ihrer Drehungen unter Verformungen nicht mit den Mikrokristallen gleichzusetzen sind) wird nicht durch äußere Ursachen bedingt, sondern erfolgt durch das Streben der Moleküle, sich in der energetisch günstigsten Weise, d. h. dicht aneinander und zueinander parallel, anzuordnen, entgegen der Wärmebewegung, die bestrebt ist, sie in eine möglichst unregelmäßige Anordnung zu bringen.

Somit müssen die mittleren Abmessungen der cybotaktischen Bereiche mit wachsender Temperatur langsam kleiner werden.

Zur Abschätzung dieser mittleren Abmessungen als Funktion der Temperatur kann man sich in grober Annäherung folgendes überlegen:

Stellen wir uns vor, die gesamte betrachtete, aus N Molekülen bestehende Flüssigkeit sei in $z = N/g$ geordnete Bereiche mit je g Molekülen aufgeteilt. Die Orientierung der Moleküle in benachbarten Bereichen wollen wir als völlig verschieden annehmen und ihrer Berührung eine Energie σ pro Einheit der Berührungsfläche zuteilen. Nimmt die gesamte Flüssigkeit das Volumen V ein, so liegt die Oberfläche eines jeden Bereiches in der Größenordnung von $(V/z)^{2/3}$. Somit entspricht der Zerlegung der Flüssigkeit in z Bereiche mit völlig verschiedenen Orientierungen die zusätzliche „Oberflächen"-Energie $E = \sigma \cdot (V/z)^{2/3} \cdot z$, d. h.

$$E = \sigma V^{2/3} z^{1/3}.$$

Andererseits ist diese Zerlegung mit einem Anwachsen der Entropie der Flüssigkeit verbunden, da die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Bereiche auf verschiedene Weise erfolgen kann. Die Anzahl dieser verschiedenen Möglichkeiten ist offensichtlich gleich

$$\frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{z}\right)!\right]^z}$$

oder, nach der Näherungsformel $x! \approx (x/e)^x$, gleich

$$\frac{N^N}{\left(\frac{N}{z}\right)^N} = z^N.$$

Hieraus erhält man für die Zusatzentropie der betrachteten Zerlegung den Ausdruck

$$S = kN \ln z.$$

Die freie Energie $F = E - TS$ besitzt als Funktion von z bei

$$z = \left(\frac{3NkT}{\sigma V^{2/3}}\right)^3$$

ein Minimum.

Diesem Gleichgewichtswert von z entspricht die folgende mittlere Anzahl von Molekülen in einem Bereich:

$$g = \frac{N}{z} = \frac{\sigma^3 V^2}{N^2 (3kT)^3}$$

oder

$$g = n\left(\frac{\sigma}{3nkT}\right)^3,$$

wobei $n = N/V$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit ist.

Wie schon zu erwarten war, wächst g mit fallender Temperatur, wenn auch nicht sehr stark. Setzen wir $\sigma = 100$ erg/cm² und $n = 10^{21}$ cm^{-3}, so erhalten wir $\frac{\sigma}{3kTn} = 10^{-6}$ (bei $T = 300°$) und folglich $g \approx 10^3$. Für $\sigma = 10$ und den gleichen Wert von n erhält man für g einen Wert in der Größenordnung von 1, d. h. die Moleküle der Flüssigkeit sind bei Zimmertemperatur völlig unorientiert.

Auf die Abmessungen der cybotaktischen Bereiche kann man aus dem Grad der Verwaschenheit der Intensitätsmaxima auf den Röntgenogrammen der entsprechenden Flüssigkeiten schließen. Die vorhandenen Versuchswerte erscheinen mir jedoch für eine quantitative Nachprüfung der Theorie unzureichend.

Flüssigkeiten mit sehr langgezogenen Molekülen und insbesondere flüssige Kristalle zeigen infolge der außerordentlich starken gegenseitigen Orientierung der Moleküle besonders stark ausgeprägte Orientierungseffekte unter der Einwirkung äußerer (elektrischer, magnetischer und mechanischer) Kräfte. Für den Fall mechanischer Kräfte ist an die Tangentialspannungen zu denken, die mit dem zähen Fließen zusammenhängen und die bestrebt sind, die Molekülachsen in die Strömungsrichtung zu stellen.

Die Orientierung im elektrischen und magnetischen Feld zeigt sich experimentell nicht nur im KERR-Effekt, d. h. wie bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten in der Doppelbrechung, sondern auch in der Vergrößerung der Anisotropie der Flüssigkeit durch ein Magnetfeld bei langsamer Rotation des letzteren um die vertikale Achse (ZWETKOW-Effekt).

Ausgehend von der ORNSTEINschen Vorstellung der Schwärme als Gruppen dicht zusammenhängender Moleküle, die sich als Ganzes, ähnlich kleinen Festkörpern, drehen können, kann man die Abmessungen dieser Schwärme aus der Größe des Orientierungseffektes in folgender Weise abschätzen:

Besitzen die Moleküle ein konstantes elektrisches oder magnetisches Moment p, so verhält sich ein aus g-Molekülen bestehender Schwarm in einem äußeren Felde E wie ein Riesenmolekül mit dem Moment pg. Nimmt man hierbei an, daß die Wechselwirkung des Schwarmes mit den umgebenden Schwärmen auf eine Reibung hinausläuft (wie in der alten DEBYEschen Theorie), so erhält man für die elektrische oder magnetische Suszeptibilität der Volumeneinheit der Flüssigkeit in schwachen Feldern den Ausdruck

$$\chi = \frac{n}{g}\,\frac{(pg)^2}{3kT} = \frac{np^2}{3kT}\,g,$$

der g-mal größer ist als bei individueller Orientierung der Moleküle, d. h. beim Fehlen der Schwärme.

Wir bemerken hierzu noch, daß dieser Effekt in relativ schwacher Form bei Dipolflüssigkeiten mit kleinen Molekülen, die eine Tendenz zur gegenseitigen Assoziation unter Beibehaltung der Parallelität besitzen, zu beobachten ist und in anomal hohen Werten der Dielektrizitätskonstanten (zum Beispiel bei Blausäure) zum Ausdruck kommt.

Die Moleküle flüssiger Kristalle besitzen in der Regel keine starken elektrischen oder magnetischen Momente, dafür haben sie jedoch eine stark ausgeprägte magnetische und elektrische Anisotropie aufzuweisen, die beim Vorhandensein von Schwärmen zu der Größe dieser Anisotropie proportionalen Orientierungseffekten führt. So wird zum Beispiel der KERR-Effekt durch die am Ende des § 5 dargelegte Theorie erklärt, wenn man in dieser die einzelnen Moleküle durch Schwärme ersetzt. Hierbei ist die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit n durch die Zahl der Schwärme n/g zu ersetzen sowie die Polarisierbarkeiten der Einzelmoleküle α_1' und α_2' durch die Polarisierbarkeit der einzelnen Schwärme, d. h. durch den g-fachen Wert. Dies führt gemäß Formel (42a) zu einem Anwachsen der Doppelbrechung $\Delta\mu'$ auf das g-fache (ebenso wie der Suszeptibilität).

Zur Bestimmung des ZWETKOW-Effektes, d. h. des Mitreißens einer anisotropen Flüssigkeit durch ein sich drehendes Magnetfeld, setzen wir voraus, daß die Achsen der Moleküle, die den betrachteten Schwarm bilden, in der Rotationsebene bleiben, wobei sie hinter dem Magnetfeld um einen Winkel θ zurückbleiben. Das Moment des Kräftepaares, das unter diesen Bedingungen auf ein Molekül einwirkt, ist gleich

$$(\beta_1 - \beta_2) H^2 \sin\theta \cos\theta = \frac{1}{2} \Delta\beta H^2 \sin 2\theta,$$

worin β_1 die magnetische Polarisierbarkeit der Moleküle in Richtung der Achse und β_2 in der dazu senkrechten Richtung ist $(\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2)$. Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit der Anzahl g der Moleküle in einem Schwarm, so erhalten wir das resultierende Drehmoment M, das auf den letzteren einwirkt. Im stationären Zustand ist das Moment M gleich dem Moment der Reibungskräfte, die von seiten der umgebenden Flüssigkeit auf den Schwarm ausgeübt werden. Nach ORNSTEIN behandelt ZWETKOW den Schwarm wie einen festen Körper und nimmt die umgebende Flüssigkeit (die aus ebensolchen Schwärmen besteht) als ruhend an. Unter diesen Bedingungen kann das Moment der Reibungskräfte durch die Formel $C \cdot \omega$ ausgedrückt werden. Hierbei ist $\omega = 2\pi/T$ die Winkelgeschwindigkeit, mit der das Feld rotiert, und C ein Proportionalitätsfaktor in der Größenordnung von $8\pi\mu \cdot a^3$, wobei a die linearen Abmessungen (der „Radius“) des Schwarmes und μ die Zähigkeit der Flüssigkeit sind.

Die Beziehung

$$\frac{1}{2} g \,\Delta\beta\, H^2 \sin 2\theta = C\omega$$

wurde experimentell für nicht zu große Werte von ω bestätigt (für $\omega > \frac{1}{2C} g \cdot \Delta\beta \cdot H^2$ ist ein stationärer Zustand nicht möglich). Dies gestattet, den Wert von g, d. h. die Abmessungen eines Schwarmes, abzuschätzen (wenn man für den Koeffizienten C den oben angeführten STOKESschen Ausdruck benutzt). Hierbei erhält man für g Werte der gleichen Größenordnung wie die, die aus der magnetischen oder elektrischen Suszeptibilität einer anisotropen Flüssigkeit folgen, d. h. entsprechend Linearabmessungen der Schwärme in der Größenordnung von 10^{-5} cm.

Ungeachtet dieser Übereinstimmung sind die den angeführten Rechnungen zugrunde liegenden Vorstellungen von Schwärmen als festen Körpern, die sich als Ganzes ohne Formänderungen drehen können, aus den bereits oben genannten Gründen als grundsätzlich fehlerhaft zu betrachten. Bis heute gelang es jedoch nicht, eine Theorie auszuarbeiten, die in gebührender Weise die Korrelation zwischen der Drehung eines Schwarmes und seiner Verformung, die von der Translationsbewegung der Moleküle, d. h. von der Verschiebung ihrer Schwerpunkte, herrührt, berücksichtigen würde. Wie bereits oben bemerkt wurde, muß diese Theorie auf die in der gewöhnlichen Hydrodynamik gemachte Voraussetzung über die Symmetrie des Spannungstensors verzichten.

VI. OBERFLÄCHENERSCHEINUNGEN

§ 1. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ihre Temperaturabhängigkeit

Die Oberflächenspannung σ einer Flüssigkeit wird bekanntlich durch die auf die Flächeneinheit bezogene freie Energie ihrer Oberfläche gemessen.

Die Oberflächenspannung ist also mit der Oberflächenenergie w und der Oberflächenentropie s durch die Beziehung

$$\sigma = w - Ts \tag{1}$$

verknüpft. Da $s = -\partial \sigma / \partial T$ ist, folgt hieraus

$$w = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \tag{2}$$

Die Oberflächenenergie einer Flüssigkeit kann man allgemein als die überschüssige potentielle Energie der Oberflächeneinheit definieren, die durch das Fehlen von Nachbarn bei den Teilchen der Oberflächenschicht hervorgerufen ist. Man kann sie daher als temperaturunabhängig betrachten. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung wird folglich durch das zweite Glied der Formel (1) bestimmt.

Der Charakter dieser Abhängigkeit kann ermittelt werden, indem man von der Vorstellung ausgeht, daß der freien Oberfläche der Flüssigkeit eine besondere Form der Wärmebewegung entspricht, die man als das Ergebnis einer Superposition von Kapillarwellen aller möglichen Richtungen und Längen (bis zu einer Minimallänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände a) betrachten kann. Diese Vorstellung wurde 1913 von MANDELSTAM in seiner Theorie der diffusen Streuung des Lichtes bei der Reflexion an Flüssigkeitsoberflächen eingeführt[1]). Sie ist der DEBYEschen Vorstellung der elastischen Wellen völlig analog, deren Superposition die Wärme-

[1]) L. MANDELSTAM, Ann. d. Phys. 41, 609, 1913.

bewegung im Innern sowohl der festen als auch im gewissen Grade der flüssigen Körper bildet.

Ebenso wie bei der DEBYEschen Theorie kann der Teil der freien Energie der Oberfläche, der von der Wärmebewegung dieser Oberfläche abhängt, durch die Formel

$$\psi = -n' kT \ln \frac{kT}{h\overline{\nu'}} \tag{3}$$

ausgedrückt werden, worin n' die Anzahl der Teilchen ist, die auf die Oberflächeneinheit entfallen. Diese Zahl wurde mit der Anzahl der Freiheitsgrade der Normalschwingungen, die in Form von Kapillarwellen auftreten, identifiziert.

Die Beziehung zwischen der Frequenz ν' der Schwingungen und der Wellenlänge λ der Kapillarwellen wird durch die Formel

$$\nu' = \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda^3 \varrho}} = k'^{3/2} \sqrt{\frac{\sigma}{\varrho}} \tag{4}$$

ausgedrückt, worin $k' = 1/\lambda$ die Wellenzahl ist.

Die Anzahl der verschiedenen Normalschwingungen innerhalb des Intervalls zwischen k' und $k' + dk'$ ist gleich $2\pi \cdot k' dk'$ (bezogen auf die Flächeneinheit). Der größte Wert von k' wird also durch die Gleichung

$$\pi k'^2_{\max} = n' \tag{4a}$$

bestimmt.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die kleinste Länge der Kapillarwellen von der Größenordnung $\sqrt{\pi/n'} \approx a \cdot \sqrt{\pi}$ ist. Die dieser entsprechende maximale Frequenz ist nach (4) gleich

$$\nu'_{\max} = \left(\frac{n'}{\pi}\right)^{3/4} \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)^{1/2}. \tag{4b}$$

Die mittlere Frequenz $\overline{\nu'}$ wird durch die Formel

$$\ln \overline{\nu'} = \frac{1}{n'} \int_0^{k'_{\max}} \ln \left[k'^{3/2} \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)^{1/2} \right] 2\pi k' \, dk',$$

d. h. durch

$$\ln \overline{\nu'} = \ln \nu'_{\max} - \frac{3}{4} \tag{4c}$$

bestimmt. Die Energie w, die oben als die überschüssige potentielle Energie der Oberflächenteilchen des betrachteten Körpers definiert wurde, kann man als temperaturunabhängig annehmen (wenigstens als explizit temperaturunabhängig). Hieraus folgt anscheinend, daß man die Größe ψ mit dem zweiten Glied der Formel (1), d. h. mit $-Ts$ gleichsetzen kann und daß daher die Oberflächenentropie gleich

$$s = -n' k \ln \frac{kT}{h\overline{\nu'}} \tag{5}$$

ist. Da jedoch in Wirklichkeit die Oberflächenentropie (wie auch die Oberflächenenergie) lediglich eine Korrektur der Volumenentropie (oder Volumenenergie) des Körpers darstellt, die ohne Berücksichtigung der durch das Vorhandensein einer freien Oberfläche hervorgerufenen Effekte berechnet wurde, muß man zur Bestimmung von s nicht von der Größe ψ, sondern von der Differenz $\Delta\psi$ zwischen dieser Größe und dem Teil der freien Volumenenergie des Körpers, der durch ψ ersetzt wurde, ausgehen. Da dieser Teil stets der gleichen Anzahl von Freiheitsgraden entspricht, wird er auf die Oberflächeneinheit bezogen in der gleichen Form (3) dargestellt wie ψ selbst. Dabei ist jedoch die mittlere Frequenz der Oberflächenschwingungen $\overline{\nu'}$ durch die mittlere Frequenz der Volumenschwingungen $\overline{\nu}$ zu ersetzen. Wir erhalten somit für die Oberflächenentropie den folgenden Ausdruck:

$$s = n' k \ln \frac{\overline{\nu}}{\overline{\nu'}}, \tag{5a}$$

dem die Formel

$$\sigma = w - n' kT \ln \frac{\overline{\nu}}{\overline{\nu'}} \tag{5b}$$

für die Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur entspricht.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Formel von Eötvös

$$\sigma = \gamma (T_0 - T)$$

für die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf bei Temperaturen überein, die hinreichend weit von der kritischen Temperatur T_0 entfernt sind. Der Koeffizient γ kann für die verschiedenen Flüssigkeiten nach der empirischen Formel von Eötvös und Ramsay-Shields

$$\gamma = \frac{2{,}12}{(Mv)^{2/3}}$$

bestimmt werden, in der M das Molekulargewicht der Flüssigkeit und v ihr spezifisches Volumen ist. Das Produkt Mv ist mit der Anzahl n' der Teilchen pro Oberflächeneinheit durch die Relation

$$n' = \left(\frac{N}{Mv}\right)^{2/3}$$

verknüpft, worin $N = 6 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche[1]) Zahl ist. Es gilt somit

$$\gamma = \frac{2{,}12 \cdot n'}{N^{2/3}} \approx 3 \cdot 10^{-16}\, n'.$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert

$$\gamma = n' k \ln \frac{\overline{\nu}}{\overline{\nu'}}$$

überein, da $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}$ und der Faktor $\ln(\overline{\nu}/\overline{\nu'})$ nahezu gleich 1 ist.

---

[1]) Im russischen Original wird diese Konstante — wie meist auch in der angelsächsischen Literetur — als Avogadrosche Zahl bezeichnet. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Wir bemerken noch, daß die kritische Temperatur T_0, wenn man sie durch die Bedingung $\sigma = 0$ definiert, nach (5b) gleich

$$T_0 = \frac{w}{n' k \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}}$$

wird, was ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen wenigstens größenordnungsmäßig übereinstimmt (vgl. Kapitel III, § 2). Zu einer genaueren Bestimmung der kritischen Temperatur muß man den Einfluß des Dampfes, der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, auf die freie Energie der Oberfläche berücksichtigen, die die beiden Phasen trennt.

Die dargelegte Theorie[1]) bedarf noch einer Reihe von Verbesserungen. Es ist vor allem festzustellen, daß die Vorstellung von den Kapillarwellen nur insofern sinnvoll ist, als ihre Schwingungsdauer größer als die Relaxationszeit $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}$ der Flüssigkeit ist. Gegenüber Schwingungen mit größeren Frequenzen verhält sich eine Flüssigkeit völlig wie ein fester Körper. Unter solchen Bedingungen sind dann die Kapillarwellen durch Oberflächenwellen vom RAYLEIGH-Typ zu ersetzen, die sich ohne Dispersion mit einer Geschwindigkeit c ausbreiten, die der Geschwindigkeit der Transversalwellen im entsprechenden Körper sehr nahe kommt. Nach der Theorie von RAYLEIGH ist

$$c = 0{,}9 \sqrt{\frac{G}{\varrho}},$$

worin G der Schubmodul ist.

Das Frequenzspektrum der Oberflächenwellen, die die Wärmebewegung auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit bilden, besteht somit aus zwei Teilen:

1. einem niederfrequenten oder Kapillarbereich mit $\nu < 1/\tau$ und
2. einem hochfrequenten oder RAYLEIGH-Bereich mit $\nu > 1/\tau$.

Die Frequenz der Kapillarwellen hängt mit ihrer Wellenlänge nach der Beziehung (4) zusammen, die im Falle der RAYLEIGH-Wellen durch

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{0{,}9}{\lambda} \sqrt{\frac{G}{\varrho}}$$

zu ersetzen ist. Im Festkörper haben der Schubmodul G und der Kompressionsmodul K die gleiche Größenordnung wie die latente Verdampfungswärme Q pro Volumeneinheit (siehe Kapitel III, § 1), während die Oberflächenenergie w und folglich auch die Oberflächenspannung σ größenordnungsmäßig dem Produkt Qa gleich sind; a ist hier der Abstand zwischen benachbarten Teilchen. Hieraus folgt, daß im Grenzfalle sehr kurzer Wellen mit einer Wellenlänge λ in der Größenordnung von a die durch die Formel (4) bestimmte

[1]) Sie wurde 1939 von mir entwickelt; hierbei benutzte ich jedoch anstelle der richtigen Formel (5a) die Formel (5).

Frequenz ν praktisch mit derjenigen übereinstimmt, die der RAYLEIGHschen Theorie entspricht.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich lediglich hinsichtlich des Übergangsgebietes $\nu \approx 1/\tau$, in dem keine der beiden Formeln exakt anwendbar ist. Der Verlauf von ν als Funktion von k kann in diesem Bereich näherungsweise durch Interpolation ermittelt werden, wie dies durch die punktierte Linie in Abb. 37 angedeutet ist.

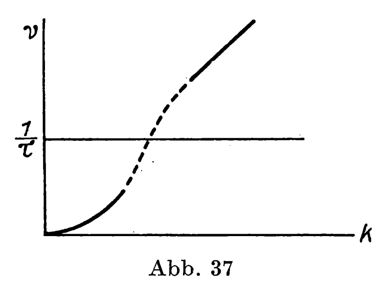


Abb. 37

Es ist nicht schwer zu zeigen, daß auch bei so kleinen Relaxationszeiten wie 10^{-11} s ein großer Teil des Spektrums der Oberflächenwellen aus RAYLEIGH- und nicht aus Kapillarwellen besteht. Somit kann man die Frequenz $\overline{\nu'}$ praktisch bestimmen, indem man bei der Betrachtung allein von den RAYLEIGH-Wellen ausgeht, d. h. indem man die Flüssigkeit als festen Körper behandelt.

Es ist zu beachten, daß unter diesen Bedingungen die Größe $\overline{\nu}/\overline{\nu'}$ annähernd gleich dem Verhältnis

$$\frac{1}{3}\sqrt{\frac{E}{\varrho}}+\frac{2}{3}\sqrt{\frac{G}{\varrho}} \quad \text{zu} \quad 0{,}9\sqrt{\frac{G}{\varrho}},$$

d. h.

$$\frac{1}{2{,}7}\left(\sqrt{\frac{E}{G}}+2\right)$$

ist, was für $E \approx 3G$ etwa 1,4 beträgt und einem theoretischen Wert für die Konstante γ der EÖTVÖSschen Formel entspricht, der um ein Mehrfaches kleiner als der empirische Wert ist (der sich übrigens nur auf nichtmetallische Flüssigkeiten bezieht; bei geschmolzenen Metallen liegt er bedeutend tiefer).

Wir setzten oben voraus, daß die Existenz einer freien Oberfläche auf den Charakter der elastischen Volumenschwingungen des festen (oder flüssigen) Körpers keinerlei Einfluß hat, sondern lediglich die Anzahl dieser Schwingungen verringert und diese durch eine entsprechende Anzahl von Oberflächenschwingungen ersetzt.

Diese Voraussetzung erweist sich bei einer sorgfältigeren Untersuchung als unrichtig. Bei Berücksichtigung der Randbedingungen, denen die elastischen Volumenschwingungen des Körpers an seiner freien Oberfläche genügen müssen (Nullwerden der Normal- und der Tangentialspannungen), zeigt es sich, daß die Longitudinalwellen (nicht nur die fortschreitenden, sondern auch die stehenden) ebenso wie die Transversalwellen nicht selbständig existieren können. Bei schrägem Auffallen einer Longitudinalwelle auf die freie Oberfläche entsteht nämlich neben der reflektierten Longitudinalwelle eine reflektierte Transversalwelle, und umgekehrt entsteht bei schrägem Auffallen einer Transversalwelle neben der reflektierten Transversalwelle eine reflektierte Longitudinalwelle. Hierbei besitzen beide reflektierten Wellen

die gleiche Schwingungsfrequenz (die der Frequenz der einfallenden Welle gleich ist), jedoch verschiedene Wellenlängen, die ihren Ausbreitungsgeschwindigkeiten im betrachteten Körper proportional sind. Hieraus folgt, daß jede Normal- (d. h. „freie" oder „Eigen-") Schwingung eines begrenzten Festkörpers durch eine bestimmte Kombination von Longitudinal- und Transversalwellen beschrieben werden muß.

Im einfachsten Falle eines nur nach einer Seite unendlichen Körpers, der einen Halbraum ausfüllt und durch eine ebene Fläche begrenzt wird, kann diese Kombination, die der Bedingung des Verschwindens der Normal- und Tangentialspannung an der freien Oberfläche genügt, auf ein System von vier fortschreitenden Wellen zurückgeführt werden, von denen zwei (die Longitudinalwelle L_1 und die Transversalwelle T_1) auffallende und die beiden anderen (L_2 und T_2) reflektierte sind. Die Wellen, die durch die Superposition von L_1 und L_2 oder T_1 und T_2 entstehen, sind in der zur Oberfläche des Körpers parallelen Richtung (wenn der Körper in dieser Richtung nicht begrenzt ist) fortschreitende und in der zu dieser Oberfläche senkrechten Richtung stehende Wellen[1]).

Die Existenz einer ebenen freien Oberfläche verursacht neben solchen „stehend-fortschreitenden Longitudinal-Transversalwellen" in einem nur einseitig begrenzten Körper das Auftreten von RAYLEIGHschen Oberflächenwellen, die in tangentialer Richtung fortschreiten und in der zur Oberfläche senkrechten Richtung exponentiell abklingen. Jede dieser Wellen besteht hierbei aus zwei Wellen, von denen eine mit Schwingungen der Dichte zusammenhängt (d. h. den Charakter einer Longitudinalwelle besitzt) und die andere mit Schwingungen der Form oder Schubdeformationen verbunden ist (d. h. den Charakter einer Transversalwelle besitzt). Diese beiden Wellen entsprechen den zwei Longitudinal- oder den zwei Transversalwellen des vorigen Falles annähernd ebenso, wie die Welle, die bei vollständiger innerer Reflexion entsteht, der Gesamtheit der auffallenden und der reflektierten Wellen entspricht.

Die Bedeutung der oben genannten Überlegungen für die statistische Theorie der festen und der flüssigen Körper und insbesondere für die Theorie der Oberflächenspannung besteht darin, daß sie zu einer wesentlichen Änderung des Frequenzspektrums der verschiedenen Schwingungen führen, aus denen sich die Wärmebewegung des betrachteten (festen oder flüssigen) Körpers zusammensetzt. In der gewöhnlichen Theorie, von der wir oben ausgingen, setzt sich dieses Spektrum aus drei unabhängigen Spektren zusammen, die jeweils den Longitudinal-, den Transversal- und den Oberflächenwellen entsprechen und verschiedene maximale Schwingungsfrequenzen, jedoch eine gleiche (oder annähernd gleiche) minimale Wellenlänge (von der Größenordnung $2a$) besitzen. Nach der dargelegten neuen Konzeption stellt dieses Spektrum ein einheitliches Spektrum von Longitudinal-Transversalschwin-

---

[1]) Bei Berücksichtigung begrenzter Querabmessungen des Körpers haben die Wellen, die seine freien Schwingungen beschreiben, in allen Richtungen den Charakter stehender Wellen.

gungen (oder Kompressions- und Schubwellen) mit einer gemeinsamen Maximalfrequenz dar, wobei mit jedem Frequenzwert Wellen zweier Typen verbunden sind: nichtentartete (d. h. solche, die den Charakter einer Gesamtheit von auffallenden und reflektierten Wellen besitzen) und entartete (d. h. solche, die längs der freien Oberfläche des Körpers fortschreiten und in Richtung zum Innern des Körpers exponentiell mit der Entfernung von der Oberfläche abklingen). Die Frage der kleinsten Wellenlänge verliert hierbei jeden Sinn (auch für die Volumenwellen). Die größte Frequenz der Schwingungen wird in üblicher Weise aus der Bedingung bestimmt, daß die Gesamtzahl der Volumen-, der Oberflächen- und der Volumen-Oberflächenschwingungen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade des Körpers ist, d. h. gleich $3N$ für einen Körper, der aus N Atomen besteht.

Ziemlich komplizierte Überlegungen, auf deren Entwicklung wir hier nicht eingehen können, zeigen, daß die Anzahl der freien Schwingungen (der stehend-fortschreitenden Longitudinal-Transversalwellen) eines scheibenförmigen Körpers, deren Frequenz einen gegebenen Wert ν nicht überschreitet (bei hinreichender Dicke und praktisch unbegrenzten linearen Abmessungen des Körpers in den Querrichtungen), durch die Formel

$$Z_\nu = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right) \nu^3 + \frac{\pi A}{v_s^2} \nu^2$$

ausgedrückt wird. Dabei sind v_l, v_t und v_s die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Longitudinal-, der Transversal- und der Oberflächenwellen (RAYLEIGH-Wellen):

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\varrho}}$$

$$v_s \approx 0{,}9 \sqrt{\frac{G}{\varrho}}.$$

Hierbei bezeichnet E den YOUNGschen Modul, G den Schubmodul, V das Volumen der Scheibe und A ihre Oberfläche.

Setzen wir $3N$ dem Ausdruck für Z_ν gleich, so erhalten wir den Maximalwert für ν (die Kante des Spektrums). Da das zweite (Oberflächen-) Glied gegenüber dem ersten (Volumen-) Glied klein ist, kann dieser Wert durch folgende Näherungsformel dargestellt werden:

$$\nu_{\max} = \left(\frac{9N}{4\pi V f}\right)^{1/3} - \frac{f_1}{4f}\frac{A}{V},$$

in der zur Abkürzung $f = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}, \qquad f_1 = \frac{1}{v_s^2}$

gesetzt wurde. Hieraus ist ersichtlich, daß das Vorhandensein einer freien Oberfläche zu einer Verkleinerung der maximalen Frequenz der Schwingungen

führt. Um den Wärmeanteil der freien Energie des betrachteten Körpers zu bestimmen, ist der Mittelwert der Frequenz seiner Schwingungen nach der Formel

$$\ln \overline{\nu} = \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_{max}} \ln \nu \, \frac{dZ_\nu}{d\nu} \, d\nu$$

zu bestimmen. Wenn wir die vorstehenden Ausdrücke für Z_ν und ν_{max} benutzen, erhalten wir[1])

$$\ln \overline{\nu} = \frac{1}{3} \left(\ln \frac{9N}{4\pi V f} - 1 \right) - \frac{1}{4} \frac{A f_1}{(fV)^{2/3}} \left(\frac{3\pi}{2N} \right)^{1/3}$$

hieraus folgt[2])

$$\psi = VnkT \ln \frac{9nh}{4\pi f kT} - \frac{3}{4} A n^{2/3} kT \frac{\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{1/3}}{\xi \left[2 + \left(\frac{G}{E}\right)^{3/2}\right]^{2/3}}.$$

Hier bezeichnet n die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N/V und ξ eine Konstante, die annähernd gleich 0,8 ist. Das zweite Glied der rechten Seite stellt die gesuchte Korrektur für die freie Energie des Körpers dar, die dadurch notwendig wird, daß dieser eine freie Oberfläche besitzt. Dividieren wir diese Energie durch A, d. h. beziehen wir sie auf die Oberflächeneinheit, und fügen wir sie zur Energie w hinzu, so erhalten wir für die Oberflächenspannung den Ausdruck

$$\sigma = w - \gamma T = \gamma (T_0 - T)$$

mit dem Wert

$$\gamma = \frac{3}{4} \frac{\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{1/3}}{\xi \left[2 + \left(\frac{G}{E}\right)^{3/2}\right]^{2/3}} kn'$$

für γ, worin $n' = n^{2/3}$ die Anzahl der Atome ist, die auf die Oberflächeneinheit entfällt. Dieser Wert für γ unterscheidet sich nicht sehr von dem Wert, den wir oben fanden und der in der Form

$$\gamma = kn' \ln \frac{2 + \sqrt{\frac{E}{G}}}{2{,}7}$$

geschrieben werden kann. Der neue Wert für γ stimmt besser mit den experimentellen Ergebnissen überein. Wie A. GUBANOW zeigte, wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besser, wenn man die Ab-

[1]) Bei Einführung weiterer Näherungen (d. Red. d. dtsch. Ausg.).

[2]) Wieder näherungsweise (d. Red. d. dtsch. Ausg.).

nahme der Oberflächenenergie w mit der Temperatur berücksichtigt, die von der Wärmeausdehnung des Körpers herrührt.

Am Schluß dieses Paragraphen sind noch einige Worte über die Theorie der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu sagen, die von VAN DER WAALS ausgearbeitet wurde auf der Grundlage einer Annäherung an den flüssigen Zustand nicht von der Seite des festen, sondern des gasförmigen Zustandes her. Hierbei ging VAN DER WAALS von der Voraussetzung aus, daß die Trennfläche zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase nicht scharf abgegrenzt ist, sondern eine Schicht von endlicher, wenn auch kleiner Dicke darstellt, in welcher die Dichte des Stoffes allmählich vom Wert ϱ_1, der der Flüssigkeit entspricht, auf den Wert ϱ_2, der dem gesättigten Dampf entspricht, abnimmt. Diese Voraussetzung ist, wie wir heute wissen, tatsächlich falsch, mit Ausnahme vielleicht des Temperaturbereiches in der Nähe der kritischen Temperatur[1]). Unter diesen Bedingungen ist der Druck in der Übergangsschicht anisotrop, d. h. er besitzt in der Normalrichtung (x) andere Werte als in den Tangentialrichtungen (y, z). Die Differenz ($p_{xx} - p_{yy}$) zwischen diesen beiden Drucken kann als die differentielle Oberflächenspannung pro Einheit der Dicke in der Oberflächenschicht definiert werden. Der integrale Wert der Oberflächenspannung ist dann gleich

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_{xx} - P_{yy})\, dx .$$

Wir führen später (§ 7) ein interessantes Beispiel für die Anwendung dieser Formel auf die Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen an.

Auf den Fall, daß sich die Dichte der Flüssigkeit beim Übergang zur gasförmigen Phase sprunghaft verkleinert, ist die letzte Formel nicht anwendbar.

§ 2. Monomolekulare Adsorptionsschichten

In einer Flüssigkeit gelöste Stoffe, die die Tendenz besitzen, sich in ihrer Oberflächenschicht zu konzentrieren oder an ihrer Oberfläche „adsorbiert" zu werden, verkleinern bekanntlich die Größe der Oberflächenspannung. Dies bezieht sich insbesondere auf „oberflächen-aktive" Stoffe, die praktisch überhaupt nicht im Volumen der Flüssigkeit gelöst, sondern fest an ihrer Oberfläche adsorbiert werden. Zu diesen oberflächen-aktiven Stoffen gehören beispielsweise Fettsäuren in Wasser oder Alkalimetalle in Quecksilber usw. Ist ihre Oberflächenkonzentration, d. h. die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit, klein (gegenüber dem maximalen Wert, der einer dichten monomolekularen Schicht entspricht), d. h. bilden die adsorbierten Teilchen eine Art zweidimensionales oder „ebenes" Gas, so ist die durch sie hervor-

[1]) Ferner mit Ausnahme der Metalle, für die sie sogar am absoluten Nullpunkt der Temperatur gilt, zum mindesten für das von den freien Elektronen gebildete Gas (siehe § 7).

gerufene Verkleinerung der Oberflächenspannung einem „ebenen Druck" äquivalent, der durch die Formel

$$p' = n' kT \tag{6}$$

bestimmt wird, die der CLAPEYRONschen Formel für ein dreidimensionales Gas analog ist.

Diese Formel kann man äußerst einfach wie folgt ableiten:

Wir stellen uns vor, daß auf die adsorbierten Teilchen äußere Kräfte wirken, die längs der x-Achse zur Oberfläche parallel gerichtet sind und die potentielle Energie U besitzen, die hierbei irgendeine Funktion von x ist. Unter diesen Bedingungen wird die Verteilung der adsorbierten Teilchen über die Oberfläche nicht gleichmäßig sein. Ihre Konzentration wird in den Bereichen der Oberfläche, in denen die Energie U klein ist, größer sein als in den übrigen Bereichen, wo U groß ist. Die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration n von x wird hierbei durch die BOLTZMANNformel

$$n' = C e^{-\frac{U(x)}{kT}}$$

bestimmt.

Differenzieren wir diese Gleichung nach x, so erhalten wir

$$\frac{d(n' kT)}{dx} = -n' \frac{dU}{dx} = n' F_x,$$

worin $F_x = dU/dx$ die auf ein adsorbiertes Teilchen wirkende Kraft und $n'F_x$ die auf die an der Einheit der Oberfläche adsorbierten Teilchen wirkende Kraft ist. Die vorstehende Gleichung drückt die Gleichgewichtsbedingung zwischen dieser äußeren und der inneren Kraft aus, die den Gradienten des durch die Formel (6) bestimmten „Druckes" p' darstellt. Dieser Druck tritt in einer Verkleinerung der Oberflächenspannung gemäß der Formel

$$\sigma = \sigma_0 - p' = \sigma_0 - n' kT \tag{6a}$$

in Erscheinung, wobei σ_0 der Wert von σ für $n' = 0$ ist.

Es ist interessant zu bemerken, daß bei einer reinen Flüssigkeit (oder einer dichten monomolekularen Adsorptionsschicht) die Größe $n'kT \cdot \ln(\overline{\nu}/\overline{\nu'})$, die annähernd gleich dem ebenen Druck ist, den die Oberflächenmoleküle ausüben würden, wenn sie sich wie ein ideales zweidimensionales Gas verhielten, von der Oberflächenenergie w abzuziehen ist, um $\sigma = \sigma_0$ zu erhalten[1]).

Der Vergleich einer durchbrochenen adsorbierten Schicht mit einem idealen, zweidimensionalen Gas kann durch folgende amüsante Überlegung[2]) gestützt werden: Stellt die Oberfläche der Flüssigkeit einen konkaven oder konvexen

[1]) Die freie Energie von N adsorbierten Teilchen, die gleichmäßig über eine Oberfläche S verteilt sind, ist mit dem Druck p' durch die Formel $p' = -\partial F/\partial S$ verknüpft, die für $p' = kT \cdot N/S$ ergibt: $F = NkT \cdot \ln(N/S) + \text{const}$, d. h., auf die Flächeneinheit bezogen, $F = nkT \cdot \ln n + \text{const}$.

[2]) (Die von J. B. CHARITON herrührt.)

Meniskus mit dem Radius R dar, so ruft die Oberflächenspannung bekanntlich einen Kapillardruck $2\sigma/R$ hervor, der im ersten Falle negativ und im zweiten Falle positiv ist. Setzen wir hier $\sigma = \sigma_0 - n' k T$, so sehen wir, daß jedes adsorbierte Teilchen den Kapillardruck um

$$\frac{2kT}{R} = \frac{m\overline{v^2}}{R}$$

ändert, wobei $\overline{v^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der zweidimensionalen Bewegung längs der Oberfläche ist. Diese Größe stellt nichts anderes als die Zentrifugalkraft dar, die auf das Teilchen einwirkt, wenn es sich mit der mittleren Wärmegeschwindigkeit auf einem Kreis mit dem Radius R bewegt.

Eine eingehendere Betrachtung der Frage zeigt jedoch, daß eine durchbrochene Adsorptionsschicht nicht wie ein zweidimensionales ideales Gas, sondern wie eine zweidimensionale verdünnte Lösung zu behandeln ist. Die durch sie verursachte Verkleinerung der Oberflächenspannung um $\sigma_0 - \sigma = p'$ ist von diesem Standpunkt aus ein Maß für den osmotischen Druck dieser Lösung. Die Formel (6) für p' ist dann ein Analogon zur VAN 'T HOFFschen Formel für den osmotischen Druck verdünnter dreidimensionaler Lösungen.

Die Vorstellung von einer Adsorptionsschicht als einer zweidimensionalen Lösung ergibt sich unmittelbar aus der Tatsache, daß sich die adsorbierten Teilchen, sobald sie mit den Teilchen des Adsorbers verbunden sind, nicht mehr wie die Teilchen eines ebenen Gases frei über die Oberfläche bewegen können, sondern eine Wärmebewegung ausführen müssen, wie sie für flüssige Körper charakteristisch ist, d. h. die aus mehr oder weniger weiten Schwingungen um irgendeine vorübergehende Gleichgewichtslage im Wechsel mit einem sprunghaften Übergang aus dieser Gleichgewichtslage in eine benachbarte besteht.

Der Ersatz der freien Translationsbewegung der adsorbierten Teilchen durch eine Schwingungsbewegung oder richtiger, durch eine „Schwingungs-Diffusions"-Bewegung, kann sich natürlich nicht auf den oben gefundenen Ausdruck $2kT/R$ für den mittleren, von einem Teilchen hervorgerufenen Kapillardruck auswirken, da dieser Druck nur von der kinetischen Energie der Bewegung des Moleküls längs der Oberfläche abhängt und seine Größe nicht ändert, wenn die Translationsbewegung durch eine Schwingungsbewegung mit dem gleichen Mittelwert $\overline{mv^2}$ ersetzt wird. Richtig bleibt natürlich auch der oben für den ebenen Druck, der gemäß (6a) als die Verringerung der Oberflächenspannung zu definieren ist, angegebene Ausdruck. Experimentell beobachtet man diese Verkleinerung in der Regel in Form einer Tangentialkraft, die auf eine bewegliche Trennwand wirkt, durch die eine reine Flüssigkeitsoberfläche (mit der Oberflächenspannung σ_0) von einer verunreinigten, d. h. von einer, die adsorbierte Teilchen enthält, getrennt wird. Diese Kraft ist vom verunreinigten zum reinen Teil gerichtet und ist, auf die Längeneinheit der Trennlinie bezogen, gleich der Differenz $\sigma_0 - \sigma$. Da die adsorbierten Teilchen praktisch an die Oberfläche der Flüssigkeit gebunden bleiben (d. h. nicht

in ihr Inneres eindringen können), ist die Trennlinie für sie undurchdringlich. Auf die Teilchen der Flüssigkeit selbst, die fähig sind, unter der Trennwand aus der „reinen“ Hälfte in die „verunreinigte“ überzugehen, wirkt die Trennwand überhaupt nicht. Somit spielt die Trennwand, die zum Nachweis der Oberflächenspannungsdifferenz $\sigma_0 - \sigma$ dient, bei einer Oberflächenlösung die gleiche Rolle wie die halbdurchlässige „Trennwand“ beim Nachweis des gewöhnlichen osmotischen Druckes. Wir bemerken noch, daß der letztere im Grunde nicht ein Druck des gelösten Stoffes ist, sondern ein überschüssiger Partialdruck des Lösungsmittels, das bestrebt ist, an die Stellen der Lösung, wo seine Konzentration kleiner ist, durch Diffusion einzudringen. Eine analoge Ursache besitzt auch der ebene osmotische Druck im Falle verdünnter Oberflächenlösungen.

Wenn wir zu der Gleichung

$$kT\frac{dn'}{dx} = n' F_x \tag{7}$$

zurückkehren, die oben für die Verteilung von adsorbierten Teilchen über eine Oberfläche unter der Einwirkung äußerer Tangentialkräfte abgeleitet wurde, so können wir dieser eine andere Deutung geben, die dem Wesen der Sache besser entspricht als die oben betrachtete „statische“ Interpretation, bei der das Produkt $n' kT$ als ein Druck behandelt wurde.

Unter dem Einfluß einer äußeren Kraft F_x wird sich ein adsorbiertes, auf der Flüssigkeitsoberfläche „schwimmendes“ Teilchen ebenso wie ein gelöstes, in die Flüssigkeit eingetauchtes Teilchen in Richtung dieser Kraft mit einer zu ihr proportionalen mittleren Geschwindigkeit

$$v_x = \alpha F_x \tag{7a}$$

bewegen, wobei α die „Beweglichkeit“ oder genauer, die „Oberflächenbeweglichkeit“ des Teilchens ist. Dieser geordneten Bewegung wird sich die Wärme- oder Diffusionsbewegung (BROWNsche Bewegung) überlagern, die bei Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten in Richtung der x-Achse zu einem Diffusionsstrom

$$-D\frac{\partial n'}{\partial x}$$

in der Zeiteinheit in Richtung der positiven x-Achse führt, wobei D der Oberflächendiffusionskoeffizient ist. Im Zustand des statistischen Gleichgewichtes muß dieser ebene Diffusionsstrom gleich dem ebenen Konvektionsstrom sein, der durch die Einwirkung der äußeren Kräfte verursacht wird und gleich

$$n' v_x = n' \alpha F_x$$

ist.

Multiplizieren wir Gleichung (7) mit α, so sehen wir, daß sie nichts anderes als die Bedingung der Gleichheit zwischen dem Konvektions- und dem Diffusionsstrom der adsorbierten Teilchen ausdrückt, wenn der Diffusions-

koeffizient mit der Beweglichkeit durch die EINSTEINsche Relation

$$D = \alpha k T \tag{8}$$

(vgl. Kapitel I, § 5) verknüpft wird.

Wir merken an, daß sich im allgemeinen Falle, d. h. ohne statistisches Gleichgewicht, die Konzentration der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche (Koordinaten x, y) mit der Zeit nach der Gleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla n^2 - \operatorname{div}(\alpha n \mathfrak{F})$$

ändern wird, wobei

$$\nabla n^2 = \frac{\partial n^2}{\partial x^2} + \frac{\partial n^2}{\partial y^2}$$

und

$$\operatorname{div}(\alpha n \mathfrak{F}) = \frac{\partial}{\partial x}(\alpha n F_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\alpha n F_y)$$

ist.

Wenn wir die oben (im Kapitel IV) betrachteten Vorstellungen von der dreidimensionalen Bewegung der Teilchen einer Flüssigkeit oder in ihr gelöster Stoffe auf die ebene Bewegung adsorbierter Teilchen übertragen, können wir setzen:

$$D = \frac{\delta^2}{4\tau} = \frac{\delta^2}{4\tau_0} \cdot e^{-\frac{U}{kT}},$$

wobei δ die elementare Verschiebung eines adsorbierten Teilchens ist, d. h. der Abstand zwischen seinen (vorübergehenden) Gleichgewichtslagen; τ ist die mittlere Verweilzeit in einer dieser Lagen (die „Oberflächenrelaxationszeit"), τ_0 die Schwingungsdauer und U die Aktivierungsenergie, die zum Übergang von einer Gleichgewichtslage in eine benachbarte erforderlich ist. Die Werte δ und τ_0 haben wie im dreidimensionalen Falle die Größenordnungen 10^{-8} cm bzw. 10^{-13} s [1]). Andererseit sist die Aktivierungsenergie für eine ebene Bewegung im allgemeinen etwas kleiner als für eine dreidimensionale. Somit wird der Koeffizient der Oberflächendiffusion — bei Gleichheit der übrigen Bedingungen — größer sein als der der Volumendiffusion. Das gleiche gilt natürlich auch für die entsprechenden Werte der Beweglichkeit.

Die Existenz einer Oberflächendiffusion, d. h. der Fähigkeit der adsorbierten Teilchen, sich auf der Oberfläche des Adsorbers zu verschieben (zu „kriechen"), wurde von einer Reihe von Autoren (unter anderen von VOLMER und von LANGMUIR) nicht nur bei Flüssigkeiten, sondern auch bei festen Körpern entdeckt und experimentell untersucht. Im letzteren Falle ist die Benutzung der Oberflächenspannung zur Bestimmung der Konzentration der adsorbierten Teilchen natürlich nicht möglich. Diese kann jedoch (besonders bei Metallen) durch eine Messung des elektrischen Kontaktpotentials ersetzt werden, das

[1]) Dies bezieht sich ebenso wie im dreidimensionalen Falle auf adsorbierte Teilchen nicht zu großer Abmessungen. Hierbei charakterisiert die Größe U die „Oberflächenzähigkeit" des Adsorbers.

sich, wie wir später sehen werden, unter dem Einfluß der Adsorption ebenfalls merklich ändert.

Die Verkleinerung der Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten bei Adsorption oberflächenaktiver Stoffe kann nur in dem oben betrachteten Falle kleiner Oberflächenkonzentrationen auf den osmotischen Druck, der durch die adsorbierten Teilchen verursacht wird, zurückgeführt werden.

In diesem Falle beeinflussen die adsorbierten Stoffe hauptsächlich die Oberflächenentropie, indem sie diese vergrößern und dadurch die Oberflächenspannung gemäß Formel (1) um eine der Temperatur proportionale Größe verkleinern. Bei großen Konzentrationen, bei denen die Wechselwirkung zwischen benachbarten adsorbierten Teilchen eine wesentliche Rolle zu spielen beginnt, wird die Verkleinerung der Oberflächenspannung nicht so sehr durch die Vergrößerung der Entropie, als durch die Verkleinerung der Oberflächenenergie w verursacht. Somit verliert diese ihren früheren kinetischen Charakter und nimmt einen potentiellen Charakter an, wobei die Temperatur aufhört, eine wesentliche Rolle zu spielen. Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (Wasser), die von einer dichten, monomolekularen Schicht eines oberflächen-aktiven Stoffes, beispielsweise einer Fettsäure $CH_3(CH_2)_nCOOH$, bedeckt ist, nähert sich der Oberflächenspannung des Paraffins, das durch die nach außen abstehenden, inaktiven „Schwänze" der adsorbierten Moleküle gebildet wird, während ihre aktiven „Köpfe", d. h. die Carboxyl-Gruppen COOH, in das Wasser, zu dem sie eine starke Affinität besitzen, eingetaucht sind. Die Kleinheit der Oberflächenspannung wird durch die schwachen Bindungen zwischen den entsprechenden Methylradikalen erklärt (vgl. den folgenden Paragraphen).

Verhalten sich unterbrochene Adsorptionsschichten wie zweidimensionale Gase, so stellen konzentrierte monomolekulare Schichten das zweidimensionale Analogon flüssiger (und zum Teil auch fester) Körper dar. Diese Analogie kommt in einer Reihe von Eigenschaften solcher Schichten und vor allem in der „Zustandsgleichung", d. h. in der Beziehung zwischen dem Oberflächendruck p', der Konzentration n' und der Temperatur, zum Ausdruck. Diese Beziehung kann durch eine Gleichung dargestellt werden, die der VAN DER WAALSschen Gleichung analog ist. Bei einer geringen Änderung der Konzentration n' kann man die Änderungen $\Delta p'$ und $\Delta n'$ (bei $T = \text{const}$) als einander proportional annehmen und durch einen Oberflächenkompressionsmodul K' charakterisieren, der dem Kompressionsmodul der dreidimensionalen Flüssigkeit entspricht. Bezeichnen wir die Oberfläche, die von einer gegebenen Menge N adsorbierter Teilchen eingenommen wird, mit S, so erhalten wir

$$\Delta p' = -K' \frac{\Delta S}{S_0},$$

d. h.

$$\Delta \sigma = K' \frac{\Delta S}{S_0} = -K' \frac{\Delta n'}{n'}.$$

Man kann ferner den flüssigkeitsartigen Adsorptionsfilmen eine „Liquidität", die durch einen zweidimensionalen Zähigkeitskoeffizienten η' charakterisiert wird, sowie eine „Festigkeit" zuschreiben, die durch einen zweidimensionalen

Schubmodul G' charakterisiert wird und die in der Regel, ebenso wie bei den dreidimensionalen Flüssigkeiten, durch die Liquidität verdeckt wird. Um das langsame Hindurchfließen von Filmen durch eine ebene Kapillare zu erklären, schreibt man in der Regel dem Koeffizienten der Oberflächenzähigkeit außerordentlich hohe Werte zu. Wie jedoch W. G. LEWITSCH[1]) gezeigt hat, spielt dieser Koeffizient bei den genannten Erscheinungen praktisch gar keine Rolle. Diese Erscheinungen können mit Hilfe der gewöhnlichen dreidimensionalen Hydrodynamik vollständig erklärt werden unter der Voraussetzung, daß kein Gleiten zwischen der Adsorptionsschicht und der flüssigen „Unterlage" (d. h. der Oberfläche des Adsorbers) sowie der sie begrenzenden festen Wände eintritt.

Das Auftreten einer Schubelastizität wird nicht den flüssigkeitsartigen, sondern den festkörperartigen Adsorptionsschichten zugeschrieben. In einer Reihe von Fällen sind die beobachteten Erscheinungen jedoch offenbar durch eine Kombination von Schubelastizität und Liquidität im Sinne der MAXWELLschen Relaxationstheorie zu erklären.

Ein besonders markantes Anzeichen für das Auftreten adsorbierter Schichten von oberflächen-aktiven Stoffen ist die beruhigende Wirkung monomolekularer Ölfilme auf wellenbewegte Wasserflächen. W. G. LEWITSCH zeigte, indem er eine Idee von RAYLEIGH und LAMB weiterentwickelte, daß es sich hier um eine Änderung der Randbedingungen für die freie Wasseroberfläche handelt, die von dem Film bedeckt wird. Sein Auftreten ändert nämlich nicht nur die Normalkraft des Kapillardruckes $\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ (in Übereinstimmung mit der Verringerung der Oberflächenspannung), sondern verursacht außerdem eine Tangentialkraft, die von der Oberflächenelastizität des Filmes herrührt und, auf die Oberflächeneinheit bezogen, gleich $K' \cdot \Delta n'/n'$ ist.

Besitzt die Flüssigkeit (der Adsorber) die gewöhnliche Volumenzähigkeit η, so gehen die Tangentialkomponenten der Zähigkeitsspannungen

$$P_{xz} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) \text{ und } P_{yz} = \eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right)$$

(wo $z = 0$ die Oberfläche der Flüssigkeit im unbewegten Zustand ist) an der Oberfläche in

$$-K'\,\frac{1}{n'}\frac{\partial n'}{\partial x} \text{ und } -K'\,\frac{1}{n'}\frac{\partial n'}{\partial y}$$

über. Dies führt zu einer Wirbelbildung, die infolge der gewöhnlichen Zähigkeit der Flüssigkeit (und nicht infolge irgendeiner besonderen Zähigkeit der adsorbierten Schicht) eine bedeutend stärkere Dämpfung der Oberflächenwellen verursacht.

---

[1]) W. G. LEWITSCH, Zur Theorie der Oberflächenerscheinungen. „Sowjetwissenschaft" (В. Г. Левич, К теории поверхностных явлений, „Советская наука"), 1941.

Ein besonderes Interesse besitzen vom molekularkinetischen Standpunkt aus die Erscheinungen des Überganges des adsorbierten Films aus dem verdünnten (gasähnlichen) Zustand in den kondensierten (flüssigkeits- oder festkörperähnlichen) Zustand bei isothermer Kompression des Teils der Oberfläche, auf dem die adsorbierten Teilchen konzentriert sind, oder bei Abkühlung des ganzen Systems. In beiden Fällen erreicht ein „gasartiger" Film bei einem bestimmten Grenzwert von σ, der von T abhängt, den Zustand der „Sättigung" und beginnt zu kondensieren. Hierbei hat die Abhängigkeit der Größe $-\sigma$ von T die gleiche Form wie die Temperaturabhängigkeit des Druckes eines gesättigten Dampfes, d. h. sie wird durch eine der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen analoge Gleichung bestimmt:

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \frac{r}{T(s' - s'')},$$

wobei r die latente Wärme der Oberflächenkondensation ist; s' und s'' sind die Oberflächen, die von der betrachteten Anzahl N' und N'' adsorbierter Teilchen in der gasartigen und in der flüssigkeitsartigen Phase eingenommen werden.

Setzen wir $\sigma = \sigma_0 - n' kT$ und $s' = N'/n'$, $s'' \approx 0$, so erhalten wir[1])

$$kT \frac{dn'}{dT} = \frac{rn'}{N'},$$

d. h.

$$n' = \text{const}\, e^{-\frac{U}{kT}},$$

wobei $U = r/N'$ die auf ein adsorbiertes Teilchen bezogene latente „Oberflächenverdampfungswärme" ist. Die Konstante vor dem Exponentialausdruck kann gleich der Teilchenkonzentration n'' in der flüssigkeitsähnlichen (oder festkörperähnlichen) Phase gesetzt werden. Dieses Ergebnis kann man natürlich auch unmittelbar aus dem BOLTZMANNschen Gesetz erhalten.

Eine exakte Analogie zwischen den kondensierten Filmen und den dreidimensionalen flüssigen und festen Körpern kann schon deshalb nicht existieren, weil diese Filme selbst auf einer flüssigen Unterlage (oder allgemein auf der Oberfläche eines fremden Körpers) ruhen. Bei weiterer Kompression eines flüssigkeitsartigen Films, der aus sehr langgestreckten (nadelförmigen) Molekülen besteht, bildet sich nicht ein zweidimensionales Analogon eines kristallinen Körpers, sondern eher ein Analogon eines festen amorphen Körpers mit regelmäßiger Orientierung der adsorbierten, nadelförmigen Moleküle in der zur Oberfläche des Adsorbers senkrechten Richtung (nach LANGMUIR). Somit erinnert diese feste Phase in ihrem Aufbau eher an eine anisotrope Flüssigkeit als an einen gewöhnlichen dreidimensionalen Kristall. Es ist übrigens zu beachten, daß in einer Reihe von Fällen (beispielsweise bei der Adsorption von Fettsäuren) eine regelmäßige Orientierung der adsorbierten Teilchen bereits in der flüssigen Phase, die noch keine merkliche Formelastizität besitzt, vorhanden ist.

---

[1]) Näherungsweise, für $kT \ll U$ (d. Red. d. dtsch. Ausg.).

§ 3. Polymolekulare Filme (thermodynamische Theorie)

Wir beschränkten uns bisher auf die Betrachtung monomolekularer Adsorptionsschichten. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten kann die eine von ihnen mit einer mehr oder weniger dicken Schicht der anderen bedeckt werden. Die Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten (1 und 2) ist durch eine bestimmte Oberflächenspannung $\sigma_{1,2}$ charakterisiert, die beim Fehlen monomolekularer Adsorptionsschichten veränderlicher Konzentration mit der freien Energie pro Flächeneinheit $w_{1,2} - T \cdot s_{1,2}$ identifiziert werden kann, wobei $w_{1,2}$ und $s_{1,2}$ die spezifische Oberflächenenergie und -entropie bezeichnen. Die Energie $w_{1,2}$ hängt praktisch nicht von der Temperatur ab, da sie durch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen der beiden Flüssigkeiten bestimmt wird, während der Entropieanteil $- T \cdot s_{1,2}$ von der Wärmebewegung der Grenzfläche abhängt.

Stellen wir uns einen flüssigen oder festen Körper (1) mit praktisch unendlich großer (ebener) Oberfläche vor, von der ein Teil A mit einem dünnen Film einer zweiten Flüssigkeit (2) bedeckt ist, dessen Dicke $h = V_2/A$ ist, wobei V_2 das Volumen dieser Flüssigkeit ist.

Ist die Dicke h hinreichend groß, so wird die durch das Aufbringen des betrachteten Films auf die Oberfläche A verursachte Änderung der freien Energie des Systems durch die Formel

$$F = (\sigma_{2,0} + \sigma_{1,2} - \sigma_{1,0})\, A$$

bestimmt, worin $\sigma_{i,0}$ die Oberflächenspannung des i-ten Körpers ($i = 1, 2$) gegen Luft ist.

Bleibt die Menge der Flüssigkeit (2), die den Film bildet, konstant, so wächst bei einer Vergrößerung der Oberfläche A um dA die freie Energie um $\sigma_0 \cdot dA$, wobei

$$\sigma_0 = \sigma_{2,0} + \sigma_{1,2} - \sigma_{1,0}$$

ist. Hieraus folgt, daß man im Falle eines dicken Films, d. h. wenn die Größe F/A von h unabhängig ist, diese Größe $\sigma_0 = F/A$ als die Oberflächenspannung des Films ansehen kann.

Breitet sich der Film über eine sehr große Fläche aus und wird er sehr dünn (von der Größenordnung 10^{-5} cm und weniger), so ist die freie Energie F nicht mehr der Fläche proportional, sondern hängt von ihr in komplizierterer Weise ab. Unter diesen Bedingungen wird die Oberflächenspannung des Films durch die Formel

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial A}$$

bestimmt. Diese Größe, die eine Funktion der Dicke h des Häutchens darstellt, ist nicht der freien Energie pro Flächeneinheit $f = F/A$ gleichzusetzen. Die Beziehung zwischen σ und f besitzt vielmehr die Form

$$\sigma = f + A\, \frac{\partial f}{\partial A}$$

oder, da $A = \text{const}/h$ ist,

$$\sigma = f - h\,\frac{\partial f}{\partial h}. \tag{9}$$

In verschiedenen Fällen ist es vorteilhafter, anstelle der freien Energie das thermodynamische Potential

$$\Phi = F - A\sigma$$

als Funktion von T und σ zu betrachten, mittels dessen die Fläche A durch die Gleichung

$$A = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}$$

ausgedrückt wird.

Besitzt die Oberflächenspannung $\sigma = \partial F/\partial A$ für alle Werte von A negatives Vorzeichen (d. h. stellt sie einen positiven zweidimensionalen Druck dar), so strebt der Film beim Fehlen äußerer Kräfte danach, sich über die ganze Oberfläche des Körpers (1) so lange auszubreiten, bis er monomolekular wird. Danach kann er noch in zwei Phasen aufgespalten werden: eine kondensierte und eine gasartige. Im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn $\sigma > 0$ ist für alle Werte von A, strebt der Film danach, sich zu einem dicken Tropfen zusammenzuziehen, der lediglich durch die Schwerkraft auf einer minimalen Fläche mit dem Körper (1) in Berührung bleibt.

Es ist notwendig anzumerken, daß das Verhalten des Films nicht nur durch das Vorzeichen von σ, sondern auch durch das der Ableitung von σ nach A, d. h. der Größe $\partial\sigma/\partial A = \partial^2 F/\partial A^2$, die die Kompressibilität des Films unter dem Einfluß äußerer Kräfte bestimmt, charakterisiert wird. Bei einer dreidimensionalen Flüssigkeit ist die Stabilitätsbedingung: Verringerung des Druckes bei Vergrößerung des Volumens. Dies entspricht einem positiven Wert des Kompressionsmoduls $K = -V \cdot \partial p/\partial V$. Bei einem zweidimensionalen Film führt eine analoge Bedingung auf die Forderung, daß die Oberflächenspannung (die ja einem negativen Druck entspricht) mit einer Vergrößerung der Fläche wachsen müßte, d. h. daß $\partial\sigma/\partial A > 0$ wäre. Der physikalische Sinn dieser Bedingung folgt aus einer Betrachtung des Gleichgewichtes des Films unter dem Einfluß äußerer Kräfte, die an seinem Rand in Form einer konstanten Spannung α angreifen. Im Gleichgewichtszustand muß diese äußere Spannung gleich der inneren Spannung σ sein. Vergrößert oder verkleinert man nun die Fläche A um dA, so wird der Film danach streben, in den Ausgangszustand zurückzukehren, und zwar im ersten Falle, weil σ größer als α ist und im zweiten Falle, weil σ kleiner als α ist, d. h. in beiden Fällen ist $\partial\sigma/\partial A > 0$.

Das gleiche Ergebnis folgt aus einer Betrachtung der freien Energie des Films. Existiert eine äußere Spannung α, so wird seine „innere" freie Energie F um die Größe $\alpha \cdot A$ verkleinert. Aus der Bedingung, daß die Größe $F - \alpha \cdot A = \Phi$ im Gleichgewichtszustand ein Minimum besitzt, folgt

$$\frac{\partial}{\partial A}(F - \alpha \cdot A) = 0, \text{ d. h. } \sigma = \alpha \text{ und } \frac{\partial^2}{\partial A^2}(F - \alpha \cdot A) > 0, \text{ also } \frac{\partial \sigma}{\partial A} > 0.$$

Ersetzen wir A durch const$/h$ und benutzen wir den Ausdruck (9) für σ, so erhalten wir

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = -h \frac{\partial^2 f}{\partial h^2}.$$

Die Stabilitätsbedingung des Films, $\partial\sigma/\partial A > 0$, also $\partial\sigma/\partial h < 0$, kann folglich in Form der Ungleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} > 0 \tag{9a}$$

geschrieben werden, die hervorhebt, daß die Funktion $f(h)$ durch eine Kurve dargestellt wird, die zur h-Achse konkav ist.

Wir sehen somit, daß diese Funktion unabhängig vom Vorzeichen der Oberflächenspannung σ (d. h. unabhängig davon, ob der Film bestrebt ist, sich auszudehnen oder sich zusammenzuziehen) in ihrer algebraischen Größe mit wachsender Fläche A monoton wachsen muß, solange nur der Film die Fähigkeit behält, beim Vorhandensein äußerer komprimierender oder dehnender Kräfte im Gleichgewichtszustand zu bleiben.

Ist die Ableitung $\partial\sigma/\partial h$ in einem bestimmten Intervall der h-Werte positiv, so können stabile Filme nur außerhalb dieses Intervalles existieren. Außerdem erstreckt sich der Instabilitätsbereich vom thermodynamischen Standpunkt aus noch über die Grenzen dieses Intervalles hinaus, ebenso wie dies in der VAN DER WAALSschen Theorie des „gasförmig-flüssigen" Körpers der Fall ist.

Die Tatsache, daß zwischen den Isothermen $p(V)$ eines solchen Körpers und den Isothermen $-\sigma(A)$ eines flüssigen Films eine enge Analogie bestehen kann, wurde zuerst von FRUMKIN vermerkt[1]). Diese Analogie kann nur im Bereich kleiner Werte von A nicht vollständig sein, da für $A \to 0$, d. h. für $h \to \infty$, σ gegen den endlichen Wert $\sigma_0 = \sigma_{2,0} + \sigma_{1,2} - \sigma_{1,0}$ strebt, während $-p \to -\infty$ läuft für $V \to 0$. Nehmen wir (der Einfachheit halber) σ für alle Werte als negativ an (ein „benetzender" Film), so kann man die Funktion $-\sigma(A)$ durch eine Kurve vom Typ der Abb. 38 oder 39 darstellen.

Die Kurve der Abb. 38 stellt eine nahezu genaue Wiedergabe der VAN DER WAALSschen Isotherme dar, von der sie sich nur durch den endlichen Wert der Größe $-\sigma(0) = -\sigma_0$ unterscheidet.

Bei der Einwirkung eines zweidimensionalen äußeren Druckes auf einen dünnen Film, der anfangs eine große Fläche bedeckte, wird er sich langsam zusammenziehen, bis eine gewisse Größe A erreicht ist, die der Grenze der Stabilität des Films entspricht. Bei weiterer Verkleinerung von A wird in ihm eine neue „Phase" mit einer bedeutend größeren Dicke $h' = V_2/A'$ entstehen, wobei die Verkleinerung des Wertes A von $A'' = V_2/h''$ auf A' von einem Wachsen des dicken Films auf Kosten des dünnen begleitet wird,

---

[1]) A. N. FRUMKIN, Acta Physicochimica USSR **9**, 313, 1938; A. N. FRUMKIN, J. f. Phys. Chem. (А. Н. Фрумкин, ЖФХ) **12**, 337 u. 512, 1938; FRUMKIN und JOFA, J. f. Phys. Chem. (Фрумкин и Иофа, ЖФХ) **13**, 931, 1939.

solange der letztere noch nicht vollständig verschwunden ist. Ein weiteres Zusammenziehen von A wird dann eine allmähliche Verdickung des resultierenden homogenen Films verursachen.

Dieser Prozeß ist dem Kondensationsprozeß eines Dampfes zur Flüssigkeit völlig analog. Die horizontale Linie B' B'', die dem Gleichgewicht zwischen dem dicken und dem dünnen Film entspricht, schneidet ebenso wie im analogen Falle die Isotherme der VAN DER WAALSschen Theorie den wellenförmigen Teil der theoretischen Isotherme in zwei flächengleiche Hälften.

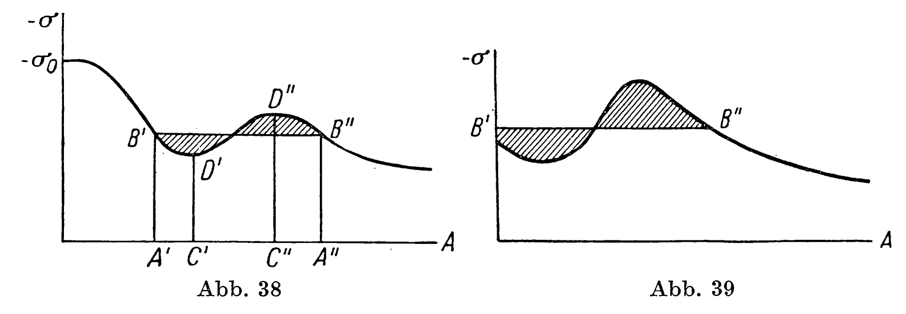


Abb. 38 Abb. 39

Die Abb. 39 unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, daß die untere Stabilitätsgrenze A' praktisch verschwindet. Dies bedeutet, daß der „dünne“ Film (mit einer Dicke h', die von der Temperatur abhängt) mit dicken Filmen von praktisch beliebiger Dicke im Gleichgewicht stehen kann.

Die Werte des Potentials Φ des Films in den Punkten A' und A'' sind einander gleich, wie man sich leicht überzeugen kann. Dies ist ja die Bedingung für ein Nebeneinanderbestehen der entsprechenden Phasen im Gleichgewicht miteinander. Es ist hervorzuheben, daß die im Intervall $A'C'$ einerseits und im Intervall $A''C''$ andererseits liegenden Zustände, die vom rein mechanischen Standpunkt aus stabil sind (da für sie $\partial\sigma/\partial A > 0$ ist), vom thermodynamischen Standpunkt aus mehr oder weniger instabil oder richtiger: metastabil, sind, ähnlich wie ein übersättigter Dampf oder eine überhitzte Flüssigkeit.

Nach A. N. FRUMKIN wird die oft beobachtete Erscheinung einer spontanen Teilung eines ursprünglich einheitlichen Films, der die gegebene Fläche bedeckt (wenn letztere im Intervall $A'A''$ liegt), in eine große Zahl kleiner Linsen (wenn der Körper 1 eine Flüssigkeit ist) oder Tröpfchen (wenn er fest ist) durch die vorstehenden Beziehungen erklärt. Die Tröpfchen sind dabei durch einen bestimmten Wert des Berührungswinkels ϑ charakterisiert, der durch die Formel von NEUMANN bestimmt wird:

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,0}}.$$

Die Größe σ wird von vielen Autoren fälschlich mit der Oberflächenspannung des Körpers (1) gegen Luft ($\sigma_{1,0}$) identifiziert, während sie in Wirklichkeit gleich der Oberflächenspannung dieses Körpers gegen Luft beim

Vorhandensein eines dünnen Films mit einer von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtsdicke h' ist.

Im Falle flüssiger Linsen auf einer Flüssigkeitsoberfläche ist die vorstehende Formel durch folgende zu ersetzen:

$$\sigma = \sigma_{1,2} \cos \vartheta_1 + \sigma_{2,0} \cos \vartheta_2,$$

wobei ϑ_1 und ϑ_2 die Winkel zwischen der Oberfläche des Films und den Tangentialebenen an seinen beiden Rändern sind (siehe Abb. 40)[1].

Wir bemerken noch, daß für den Fall der Abb. 38 die gebildeten Tropfen oder Linsen bestrebt sind, eine Gleichgewichtsdicke h' beizubehalten, die sehr klein ist und auf die daher die Schwerkraft keinen Einfluß hat, während im Falle der Abb. 39 die Abmessungen und die Dicke der Tropfen nur durch die Schwerkraft bestimmt werden.

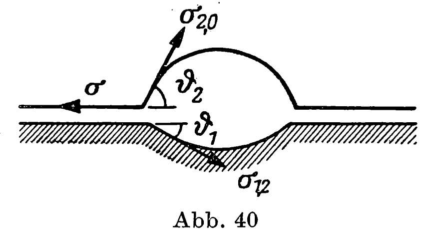


Abb. 40

Die oben beschriebene Tropfenbildung erfolgt sowohl bei benetzenden Filmen ($\sigma_0 < 0$) als auch bei nichtbenetzenden ($\sigma_0 > 0$), die zu ihrer Ausbreitung über die Oberfläche des Körpers (1) eine äußere Spannung benötigen (wobei die Bedingung einer hinreichend festen Adhäsion an der Kante, die die Kontur des Films begrenzt, besteht).

Es ist ferner zu bemerken, daß die Form der Isothermen $\sigma(A)$ ebenso wie die der Isothermen der VAN DER WAALSschen Theorie von der Temperatur abhängt. Man erwartet natürlich, daß mit Erhöhung der letzteren die Differenz $h' - h''$ kleiner wird und daß oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur die Oberflächenspannung eine monotone (wachsende) Funktion von A wird, die einem stabilen Zustand mit Filmen beliebiger Dicke entspricht.

Wir setzten bisher voraus, daß der Film (2) an die freie Oberfläche des Körpers (1) angrenzt, wobei er durch eine äußere Spannung (oder einen Druck), die längs seines Randes angreift, im Gleichgewicht gehalten wird. Wir betrachten nun den entgegengesetzten Fall eines Films, der an eine sehr dicke Schicht der gleichen Flüssigkeit (2) angrenzt. Dieser Fall kann näherungsweise durch Einleiten eines Gasbläschens in die Flüssigkeit (2) und Andrücken des letzteren an die Oberfläche von (1) realisiert werden. Hierbei wird die Oberfläche des Bläschens nahezu eben, d. h. der Film, der es von der Oberfläche des Körpers (1) trennt, ist hinsichtlich seiner Dicke nahezu homogen (Abb. 41).

---

[1]) Eine vollständige Theorie muß auch die zusätzliche freie Energie des linearen Randes der Tropfen oder der Linsen berücksichtigen. Die Existenz dieser linearen freien Energie spielt in der Kinetik der Prozesse der Tropfenbildung in einem „überkomprimierten" Film eine wesentliche Rolle, ähnlich der Rolle der Oberflächenenergie dreidimensionaler Tropfen in übersättigtem Dampf.

Ein analoges Ergebnis erhält man, wenn man das Gasbläschen durch einen Tropfen einer anderen Flüssigkeit (3) oder einen festen Körper mit ebener Unterfläche ersetzt.

In diesem Falle kann man die freie Energie des Systems leicht messen, indem man von dem Zustand ausgeht, der einem dicken Film entspricht.

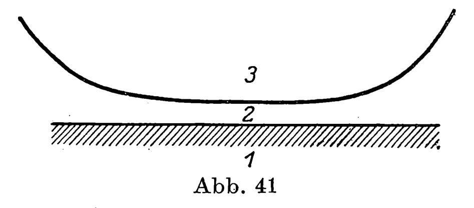


Abb. 41

Wir setzen voraus, daß die Fläche des Films konstant ($= A_0$) bleibt, während sich seine Dicke ändert. Die entsprechende Änderung der freien Energie $F = A_0 f$ beträgt $dF = A_0 \cdot \partial f/\partial h$. Wenn $\partial f/\partial h < 0$ ist, dann ist der Film bestrebt, dicker zu werden, und dementsprechend entsteht ein positiver Druck p, dessen Größe durch die Gleichung $A_0 p\, dh = -dF$ bestimmt wird, der also gleich

$$p = -\frac{\partial f}{\partial h} \tag{10}$$

ist oder, wegen der Beziehung $\sigma = f - h \cdot \partial f/\partial h$,

$$p = \frac{\sigma - f}{h}. \tag{10a}$$

Differenzieren wir die Gleichung nach h, so erhalten wir

$$\frac{\partial p}{\partial h} = \frac{1}{h}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} - \frac{\partial f}{\partial h}\right) - \frac{\sigma - f}{h^2} = \frac{1}{h}\frac{\partial \sigma}{\partial h} - \frac{\sigma - f + h\dfrac{\partial f}{\partial h}}{h^2} = \frac{1}{h}\frac{\partial \sigma}{\partial h},$$

d. h.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_T = \frac{1}{h}. \tag{10b}$$

Diese Beziehung kann einfacher aus der Bedingung $\Phi =$ Minimum für einen bestimmten Wert von h abgeleitet werden. Hierbei ist das Potential Φ des Films als Funktion der Oberflächenspannung σ und des Druckes p zu betrachten. Es gilt somit

$$\frac{d\Phi}{dh} = \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}\frac{d\sigma}{dh} + \frac{\partial \Phi}{\partial p}\frac{dp}{dh} = 0$$

oder, da $\partial \Phi/\partial \sigma = -A$ und $\partial \Phi/\partial p = +V = Ah$ ist,

$$d\sigma - h\,dp = 0.$$

Diese Gleichung stimmt mit (10b) überein.

Es ist zu beachten, daß im Falle des Gasbläschens oder des Tropfens der Flüssigkeit (3) die äußere Spannung gleich der Summe $\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3} \cdot \cos \vartheta$

sein muß, wobei ϑ der Berührungswinkel ist. Diese Gleichung gestattet es, die Größe σ durch den Winkel ϑ zu messen und gibt gleichzeitig die Möglichkeit, die Beziehung (10a) zu prüfen[1]).

Da p für $h \to \infty$ gegen Null strebt, besitzt p dann einen positiven Wert, wenn σ bei abnehmendem h wächst, d. h. wenn der Film dynamisch stabil ist. Im Bereich der Instabilität des Films kann p negative Werte annehmen. Drückt das Gasbläschen oder der Flüssigkeitstropfen (3) gegen die Oberfläche (1), so geht der Film beim Erreichen der der Dicke h' entsprechenden Stabilitätsgrenze sprunghaft in einen dünneren Film mit der Dicke h'' über. Dann verhält sich das Bläschen (oder der Tropfen) so, als wäre es an der Oberfläche von (1) festgeklebt, d. h. es bleibt mit dieser auch bei Anwendung äußerer Kräfte fest verbunden.

Dieser Mechanismus der Adhäsion von Gasbläschen und Flüssigkeitstropfen an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten oder zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper wurde von FRUMKIN[2]) im Ergebnis einer experimentellen Untersuchung des Einflusses einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen den beiden Körpern (als einer der beiden Körper diente bei den Versuchen Quecksilber, als zweiter eine wäßrige Lösung irgendeines Elektrolyten) auf die Größe des Berührungswinkels ϑ im Zusammenhang mit der Beziehung

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma - \sigma_{1,3}}{\sigma_{2,3}}$$

angegeben.

Eine unmittelbare Messung dieses Winkels zeigte, daß die Oberflächenspannung σ, die in der Regel als die Spannung der freien (reinen) Oberfläche des Körpers (1) (Quecksilber) oder der Grenzfläche (1, 3) gedeutet wird, nicht konstant bleibt, sondern sich bei Änderung der angelegten Potentialdifferenz φ annähernd ebenso (wenn auch schwächer) ändert wie $\sigma_{1,2}$. Man muß daher folgern, daß die Oberfläche (1, 0) oder (1, 3) von einer sehr dünnen Schicht der Elektrolytlösung (2) bedeckt bleibt. Die letztere war in der Regel nicht erkennbar; in einigen Fällen wurde ihr Vorhandensein jedoch durch das Auftreten von Interferenzstreifen nachgewiesen (bei einer Filmdicke von ungefähr 10^{-5} cm).

Die Tatsache, daß sich der flüssige Film mit dem Gas im Gleichgewicht befinden kann, das das Bläschen ausfüllt, macht die Existenz eines zusätzlichen Druckes im Film erforderlich, der den Gasdruck ausgleicht. Dieses

---

[1]) Genaugenommen wirkt der Druck p nicht nur in der Normalrichtung, sondern auch (längs der Ränder des Films) in tangentialer Richtung. Hierbei wird die effektive Oberflächenspannung nach der Formel $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - h \cdot p = \sigma - (\sigma - f) = f$ bestimmt, d. h. sie stimmt mit der freien Energie f pro Flächeneinheit überein.

[2]) A. FRUMKIN, A. GORODETZKAJA, B. KABANOW und N. NEKRASSOW, Kapillarelektrische Benetzung von Metallen durch Elektrolytlösungen. Phys. Z. Sowj. **1**, 255, 1932; A. GORODEZKAJA und B. KABANOW, Phys. Z. Sowj. **5**, 418, 1934; J. f. Phys. Chem. (ЖФХ) **3**, 351, 1932.

folgerte B. W. DERJAGUIN[1]), indem er die Vorstellung vom Druck des Films auf den Fall verallgemeinerte, daß dieser zwischen zwei feste Körper eingeschlossen ist, und somit den überaus wichtigen Begriff des „Trenndruckes" einführte, der auf feste Körper, die in eine Flüssigkeit eingetaucht sind und sich einander nähern, von seiten des dünnen Films, der sie voneinander trennt und ihre weitere Annäherung verhindert, ausgeübt wird. Die Größe dieses Trenndruckes und seine Abhängigkeit von der Filmdicke wurde von DERJAGUIN experimentell mit Hilfe der Gasbläschenmethode bestimmt, wobei der Gasdruck (oder richtiger: die Differenz zwischen diesem Druck und dem Atmosphärendruck) durch den Wert $2\sigma_{2,0}/R$ gemessen wurde, wo R den Krümmungsradius des sphärischen Teils des Bläschens darstellt (seine Grundfläche wird, wie bereits oben erwähnt, beim Andrücken an eine ebene Oberfläche ebenfalls nahezu eben, wobei der flüssige Film eine Reihe von NEWTONschen Ringen zeigt, die seine Dicke zu messen gestatten). Wir bemerken, daß der Trenndruck bei einer Dicke in der Größenordnung von 10^{-5} cm bei der Mehrzahl der Flüssigkeiten die Größenordnung 1 g/cm² besitzt und bei weiterem Dünnerwerden des Films sehr schnell zunimmt, wie dies aus der Kurve in Abb. 42 zu ersehen ist.

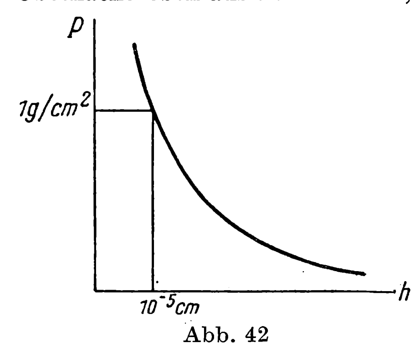


Abb. 42

Bei Wasser hängt dieser Druck sehr stark davon ab, ob in diesem Wasser Elektrolyte gelöst sind. Das Auftreten einer diffusen elektrischen Doppelschicht an der Grenze zwischen dem Metall (Quecksilber) und der Elektrolytlösung ruft schon an und für sich einen Trenndruck hervor, der bei kleinen Werten der Potentialdifferenz dem Quadrat der letzteren proportional ist und mit wachsender Dicke nach einem Exponentialgesetz abfällt[2]). Diese Abhängigkeit steht zu den experimentellen Ergebnissen nicht im Widerspruch, jedoch ist der entsprechende Trenndruck größenordnungsmäßig für $h \approx 10^{-5}$ cm annähernd um das 1000fache kleiner als der experimentell beobachtete Wert. Es ist daher klar, daß der durch die diffuse Doppelschicht verursachte Trenndruck nur einen unbedeutenden Anteil des beobachteten Effektes ausmacht. Nach FRUMKIN[3]) wird durch diesen zusätzlichen Effekt der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten und der elektrischen Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyten und der Metallelektrode auf den Trenndruck dünner Filme erklärt, während der Hauptanteil des Trenndruckes von Kräften nichtelektrischer Natur abhängt.

---

[1]) B. W. DERJAGUIN, J. f. Phys. Chem. (Б. В. Дерягуин, ЖФХ) **3**, 29, 1932; **5**, 370, 1934; B. W. DERJAGUIN und E. OBUCHOW, Acta Physicochimica USSR **5**, 1, 1936.

[2]) B. W. DERJAGUIN, Trans. Farad. Soc. **36**, 203, 1940.

[3]) A. FRUMKIN und A. GORODETZKAJA, Acta Physicochimica URSS **9**, 327, 1938.

Es ist noch zu bemerken, daß die Erscheinung des Trenndruckes zuerst von TALMUD und BRESLER[1]) entdeckt wurde, die feststellen, daß zwei in geschmolzenes Paraffin eingetauchte Quecksilbertropfen sich nicht vereinigen, wie das unter gewöhnlichen Bedingungen der Fall ist, sondern durch einen sehr dünnen Flüssigkeitsfilm getrennt bleiben. Die Dicke dieses Films maßen sie durch die Kapazität des elektrischen Kondensators, der durch die beiden Tropfen gebildet wird. Sie erhielten hierbei für die Filmdicke Werte von der Größenordnung 10^{-6} cm. Diese Dicke wird im Prinzip bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der gegenseitigen Kapillaranziehung der beiden Quecksilbertropfen, die durch den die Tropfen trennenden Paraffinfilm hindurchwirkt, und den Trenndruck des letzteren. Hierbei ist es für ein stabiles Gleichgewicht notwendig, daß der Trenndruck mit kleiner werdender Filmdicke h schneller wächst als die Kapillaranziehungskräfte. Der Begriff des Trenndruckes wurde von den genannten Autoren jedoch nicht eingeführt, und seine Größe wurde von ihnen nicht gemessen.

Nach DERJAGUIN wird die Stabilität kolloidaler Lösungen, die von festen Teilchen oder Flüssigkeitströpfchen gebildet werden, die in irgendeinem flüssigen Medium suspendiert sind, durch den gleichen Mechanismus erklärt wie die Stabilität der Quecksilbertröpfchen im geschmolzenen Paraffin: dem Zusammenkleben der kolloidalen Teilchen untereinander (d. h. der Koagulation der Suspension oder der Koaleszension der Emulsion) wirkt der Trenndruck der zwischen ihnen liegenden Flüssigkeitsfilme entgegen.

Dieser im Prinzip ganz richtige Standpunkt erfordert meiner Meinung nach in Folgendem eine Korrektur: Die Überlegungen von DERJAGUIN sind nur für den Fall richtig, daß die Filme der Flüssigkeit, die als Dispersionsmittel dient, bei beliebigen Dicken stabil sind (im Sinne des Kriteriums $\partial\sigma/\partial h < 0$). Wenn sie in einem bestimmten Intervall (h', h'') instabil sind, werden sie im allgemeinen den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine gegenseitige Adhäsion der kolloidalen Teilchen (d. h. eine Koagulation der Lösung) hervorrufen, ähnlich wie dies bei der Adhäsion der Gasbläschen auf der Oberfläche der Quecksilberelektrode in den Versuchen von FRUMKIN auftrat. Von diesem Standpunkt aus berühren sich die Teilchen bei der Koagulation eines Sols nicht unmittelbar gegenseitig, wie es in der Regel angenommen wird, sondern bleiben durch sehr dünne Flüssigkeitszwischenschichten getrennt, die infolge ihrer großen Zähigkeit ein Gleiten der Teilchen aufeinander verhindern (Erscheinung der „Koazervation“).

Unter diesen Bedingungen ist der Einfluß von Elektrolyten auf die Stabilität kolloidaler Lösungen nicht durch einen unmittelbaren Einfluß der elektrischen Kräfte, d. h. durch die gegenseitige Abstoßung zwischen den elektrischen Ladungen, die die Teilchen tragen, zu erklären, sondern durch den Einfluß der letzteren — zusammen mit den Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens, die eine diffuse Schicht bilden — auf die Stabilität dünner Filme. Wie

[1]) D. L. TALMUD und S. E. BRESLER, Oberflächenerscheinungen (Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, ГТТИ) 1934.

aus den Versuchen von FRUMKIN und seinen Mitarbeitern über die Adhäsion von Gasbläschen hervorgeht, verschwindet diese Adhäsion unter dem Einfluß hinreichend konzentrierter Doppelschichten, was offensichtlich durch den stabilisierenden Einfluß, den diese auf dünne Filme einer Elektrolytlösung ausüben, aber nicht unmittelbar durch die elektrostatische Abstoßung zu erklären ist.

§ 4. Die molekular-kinetische Theorie flüssiger Filme

Wir gehen nun zur Betrachtung der Ursachen, die die eigenartigen Eigenschaften dünner Filme hervorrufen, über. Wir lassen dabei die Effekte der diffusen elektrischen Schichten (auf die wir später zurückkommen werden) beiseite und untersuchen vor allem die Frage der Größe von Oberflächenspannung und Trenndruck in Abhängigkeit von der Filmdicke, wobei wir von der allgemeinen Vorstellung der molekularen Bindungskräfte als Kräfte, die mit einer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Teilchen äußerst schnell abnehmen, ausgehen.

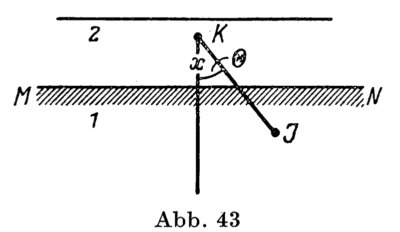


Abb. 43

Wir bezeichnen die gegenseitige potentielle Energie zweier Teilchen (1) und (2) als Funktion ihres Abstandes $JK = r$ mit $u_{1,2}(r)$. Die potentielle Energie eines Körpers, der aus Teilchen der Sorte (1) besteht und durch die ebene Oberfläche MN (Abb. 43) begrenzt wird, bezüglich eines im Abstand x von dieser Fläche angeordneten Teilchens der Sorte (2) wird durch die Formel

$$U_{1,2}(x) = \iint n_1 u_{1,2}(r)\, 2\pi r^2 \sin\Theta\, d\Theta\, dr$$

ausgedrückt, wobei n_1 die Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit des Körpers (1) und Θ der Winkel zwischen der x-Achse und der Richtung von r sind.

Bei einem gegebenen Wert von r kann dieser Winkel alle Werte zwischen 0 und Θ_2 annehmen, wobei $\cos\Theta_2 = x/r$ ist. Es gilt somit

$$\int_0^{\Theta_2} \sin\Theta\, d\Theta = 1 - \frac{x}{r}$$

und folglich
$$U_{1,2}(x) = 2\pi n_1 \int_x^{\infty} u_{1,2}(r) r^2 \left(1 - \frac{x}{r}\right) dr.$$

Im Falle einer einfachen Potenzfunktion der Form $u_{1,2}(r) = -c_{1,2}/r^m$, wobei $m > 3$ ist, führt diese Formel auf folgenden Ausdruck für $U_{1,2}(x)$:

$$U_{1,2}(x) = -\frac{2\pi c_{1,2} n_1}{(m-2)(m-3)} \frac{1}{x^{m-3}}.$$

Bilden die Teilchen (2) eine ebene Schicht, die der Oberfläche MN parallel ist und durch die Ebenen x und $x + dx$ begrenzt wird, so ist die auf die Flächeneinheit bezogene potentielle Energie dieser Schicht bezüglich des Körpers (1) gleich

$$dE_{1,2} = U_{1,2}(x) n_2 \, dx,$$

wobei n_2 die Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit der Schicht ist.

Hieraus folgt, daß die auf die Flächeneinheit bezogene potentielle Energie des Körpers (2), der den Halbraum von $x = a$ bis $x = \infty$ erfüllt, bezüglich des Körpers (1) durch

$$E_{1,2}(a) = \int_a^\infty U_{1,2}(x) n_2 \, dx$$

ausgedrückt werden kann, was für $u_{1,2} = -c_{1,2}/r^m$ in

$$E_{1,2}(a) = -\frac{2\pi c_{1,2} n_1 n_2}{(m-2)(m-3)(m-4)} \frac{1}{a^{m-4}} = -\frac{\gamma_{1,2}}{a^{m-4}}$$

übergeht.

Dieser Ausdruck ist nur für $m > 4$ sinnvoll. Für die meisten einfachen Stoffe ist die gegenseitige potentielle Energie zweier Moleküle (oder Atome), die von ihrer VAN DER WAALSschen Anziehung herrührt, umgekehrt proportional zur 6-ten Potenz ihres Abstandes voneinander (gemäß der ,,Dispersionstheorie" von LONDON). In diesem Falle ($m = 6$) ist $\gamma_{1,2} = \frac{\pi}{12} \cdot c_{1,2} n_1 n_2$. Hierbei darf der kleinste erreichbare Wert des Abstandes a in keinem Falle Null sein, man kann ihn vielmehr mit dem Abstand $\delta_{1,2}$ zweier Moleküle (1) und (2) voneinander bei ihrer ,,Berührung" identifizieren (also dem gaskinetischen Querschnitt). Größenordnungsmäßig beträgt er einige Ångström[1]).

Setzen wir die Teilchen beider Sorten als einander gleich voraus [(1) = (2)] und nehmen wir $a = \delta_{1,1}$ an, so erhalten wir die auf die Flächeneinheit bezogene gegenseitige potentielle Energie der beiden Hälften ein und desselben Körpers, die einander praktisch berühren, d. h. einen kontinuierlichen Körper bilden. Diese Energie ist — mit anderem Vorzeichen — gleich der Arbeit, die aufgewandt werden muß, um den Körper in zwei Hälften zu trennen (d. h. um letztere hinreichend weit voneinander zu entfernen). Diese Arbeit $-E_{i,i}(\delta_{i,i})$ $(i = 1, 2)$ kann dem Doppelten der auf die Flächeneinheit bezogenen Oberflächenspannung des Körpers (i) gegen Luft, d. h. $2w_{i,0}$ gleichgesetzt werden. Ebenso ist leicht zu erkennen, daß die Größe $-E_{1,2}(\delta_{1,2})$ gleich der Oberflächenenergie der Körper (1) und (2) bei gegenseitiger Berührung, ver-

---

[1]) Strenggenommen ist die Berechnung der gegenseitigen potentiellen Energie zweier Körper durch Integration bei einem so starken Abfall der Wechselwirkungskräfte mit dem Abstand nicht zulässig. Sie muß vielmehr durch eine kompliziertere Operation ersetzt werden, die in einer Summation der von den nahegelegenen Molekülen herrührenden Effekte und einer Integration der Korrektureffekte, die durch die weiter entfernt liegenden Moleküle hervorgerufen werden, besteht.

mindert um die Summe ihrer Oberflächenenergien gegen Luft, d. h. gleich $w_{1,2} - w_{1,0} - w_{2,0}$ ist.

Wir betrachten nun die potentielle Energie des Systems (1,2) für den Fall, daß der Körper (2) aus einem Film endlicher (geringer) Dicke h besteht, der den Körper (1) bedeckt. Die auf die Flächeneinheit bezogene gegenseitige potentielle Energie der beiden Körper ist dann gleich

$$\int_{\delta_{1,2}}^{h} U_{1,2}(x) n_2\, dx = \int_{\delta_{1,2}}^{\infty} U_{1,2}(x) n_2\, dx - \int_{h}^{\infty} U_{1,2}(x) n_2\, dx$$

$$= E_{1,2}(\delta_{1,2}) - E_{1,2}(h) = -\frac{\gamma_{1,2}}{\delta_{1,2}^{m_{1,2}-4}} + \frac{\gamma_{1,2}}{h^{m_{1,2}-4}},$$

wenn die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen (1) und (2) umgekehrt proportional zur $m_{1,2}$-ten Potenz des Abstandes ist. Um die Gesamtenergie des Systems (1,2) zu erhalten, ist zu der vorstehenden Größe noch die Eigenenergie des Films hinzuzufügen. Diese Energie kann bestimmt werden, indem man von der Betrachtung einer Schicht der Flüssigkeit (2) ausgeht, die einen Film der Dicke h bildet, und einer zweiten Schicht (2′) mit sehr großer Dicke H, die hier an die Stelle des Körpers (1) tritt. Die Energie der Schicht $(2 + 2')$ ist offensichtlich gleich der Summe aus den Eigenenergien der beiden Hälften und ihrer gegenseitigen potentiellen Energie. Andererseits kann diese (auf die Oberflächeneinheit bezogene) Energiesumme dargestellt werden als die Summe der Volumenenergie $-Q_2(H + h)$ (wobei Q_2 die auf die Volumeneinheit bezogene latente Verdampfungswärme ist) und der doppelten Oberflächenenergie $2w_{2,0}$. Die Eigenenergie des dickeren Teiles der Schicht kann ebenso dargestellt werden, d. h. in der Form der Summe von $-Q_2H$ und $2w_{2,0}$. Hieraus folgt, daß die Eigenenergie des dünneren Teiles (d. h. des Films) gleich der Differenz zwischen $Q_2 \cdot h$ und der gegenseitigen potentiellen Energie der beiden Hälften $-E_{2,2}(\delta_{2,2})$ ist.

Wir erhalten somit für die Gesamtenergie des Systems (1,2) folgenden Ausdruck:

$$w = -\gamma_{1,2}\left(\frac{1}{\delta_{1,2}^{m_{1,2}-4}} - \frac{1}{h^{m_{1,2}-4}}\right) + \gamma_{2,2}\left(\frac{1}{\delta_{2,2}^{m_{2,2}-4}} - \frac{1}{h^{m_{2,2}-4}}\right) - Qh. \tag{11}$$

Das letzte, der Größe h proportionale Glied dieses Ausdruckes kann bei der Berechnung der Oberflächenspannung und des Trenndruckes fortgelassen werden $\left(\text{wegen der Relationen } \sigma = f - h\,\frac{\partial f}{\partial h} \text{ und } dp = \frac{1}{h}\cdot d\sigma\right)$. Wir können also

$$w = \frac{\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}}} - \frac{\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}}} + \text{const} \tag{11a}$$

annehmen, wobei $\mu_{i,k} = m_{i,k} - 4$ ist, und können die Konstante gleich Null setzen.

Ist der Film (2) zwischen zwei je einen Halbraum erfüllenden Körpern (1) und (3) eingeschlossen, so ist dieser Ausdruck durch folgenden komplizierteren zu ersetzen:

$$w = \frac{\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}}} + \frac{\gamma_{2,3}}{h^{\mu_{2,3}}} - \frac{\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}}} + \frac{\gamma_{1,3}}{h^{\mu_{1,3}}}. \tag{11b}$$

Das letzte Glied charakterisiert den veränderlichen Teil der gegenseitigen potentiellen Energie der Körper (1) und (3).

Wenn wir die Entropie der Schicht (genauer: des Systems 1, 2, 3) vernachlässigen oder die Temperatur T gleich Null annehmen, können wir die Energie w mit der freien Energie f pro Flächeneinheit identifizieren. Dann ergeben sich aus Formel (11a) die folgenden Ausdrücke für die Oberflächenspannung des Films sowie für seinen Trenndruck (genauer: für die „statischen" Anteile dieser beiden Größen, d. h. für die Anteile, die nur von den molekularen Kräften, nicht aber von der Wärmebewegung abhängen):

$$\sigma = \frac{(\mu_{1,2}+1)\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}}} - \frac{(\mu_{2,2}+1)\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}}} \tag{12}$$

und

$$p = \frac{\mu_{1,2}\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}+1}} - \frac{\mu_{2,2}\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}+1}}. \tag{12a}$$

Im Spezialfalle $m_{1,2} = m_{2,2} = 6$ (LONDONsche Dispersionskräfte) geht der letzte Ausdruck in

$$p = \frac{2}{h^3}(\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2}) \tag{12b}$$

über.

Somit ist der Trenndruck in diesem Falle umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Schichtdicke. Er ist jedoch nicht unbedingt positiv. Für $\gamma_{1,2} < \gamma_{2,2}$ ist er für alle Werte von h negativ. Differenzieren wir nach h, so erhalten wir

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{d^2 w}{dh^2} = -\frac{6}{h^4}(\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2}).$$

Nach (9a) muß dieser Ausdruck negativ sein, damit der Film stabil ist. Wir sehen also, daß ein stabiler Film einen positiven Trenndruck erzeugen muß.

Die Größenordnung dieses Druckes kann wie folgt bestimmt werden: Wie oben gezeigt wurde, ist die Größe $\gamma_{i,i}/\delta_{i,i}^2$ gleich dem doppelten Wert der Oberflächenenergie des i-ten Körpers gegen Luft (bei $T = 0$). Setzen wir $\frac{\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2}}{\delta^2} = \frac{\gamma}{\delta^2} \approx 100$ dyn/cm, so erhalten wir $p = \frac{2\gamma}{h^3} = \frac{2\gamma}{\delta^2} \cdot \frac{\delta^2}{h^3} \approx 200 \cdot \frac{\delta^2}{h^3}$ [1]) was bei $\delta \approx 2 \cdot 10^{-8}$ cm und $h = 10^{-5}$ cm etwa $p = 80$ dyn/cm²

[1]) Im russischen Original ist der Faktor 2 weggelassen und dafür statt der Gleichheitszeichen $\approx$ gesetzt worden, was unnötigerweise die Übereinstimmung des berechneten Wertes mit den experimentellen Daten verschlechtert. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

liefert. Dieser Wert ist um etwa das 10fache kleiner als der Wert, den DERJAGUIN für die Mehrzahl der Flüssigkeiten experimentell erhielt. Die Übereinstimmung mit dem Experiment könnte man etwas verbessern, indem man den Abstand δ (und dementsprechend den Koeffizienten γ) auf den doppelten Wert vergrößert. Dennoch ist zuzugeben, daß dies nicht völlig befriedigend ist. Wir bemerken noch, daß der Trenndruck für $h \to \delta$ gegen einen maximalen Wert der Größenordnung $4 \cdot 10^{10}\,\mathrm{dyn/cm^2} \approx 4000$ at strebt, d. h. gegen einen Wert der gleichen Größenordnung, wie der „innere Druck" in Flüssigkeiten.

Die vorstehenden Ergebnisse ändern sich nicht wesentlich, wenn man die Exponenten $\mu_{1,2}$ und $\mu_{2,2}$ in (11a) als verschieden annimmt (indem man von der Benutzung der elementaren Form der LONDONschen Theorie der Anziehungskräfte abgeht). Hierbei hören σ und p jedoch auf, monotone Funktionen von h zu sein. So besitzen beispielsweise für $\mu_{1,2} > \mu_{2,2}$ die Funktionen $p(h)$ und $\sigma(h)$ eine Form, wie sie durch die ausgezogene bzw. die gestrichelte Linie in Abb. 44a dargestellt wird, während sie im anderen Falle $(\mu_{1,2} < \mu_{2,2})$ einen Verlauf haben, wie er in Abb. 44b dargestellt ist.

Hieraus folgt, daß der Film im ersten Falle im Bereich großer Dicken, im zweiten Falle aber im Bereich kleiner Dicken instabil sein müßte. Beide Fälle entsprechen nicht der Wirklichkeit, da tatsächlich der Instabilitätsbereich, falls einer auftritt, nur bestimmte Zwischenwerte von h umfaßt.

Im § 2 wurde gezeigt, daß durch unterbrochene monomolekulare Schichten die Oberflächenspannung stets um die Größe $p' = nkT$ verkleinert wird gegenüber dem Wert, der der reinen Oberfläche entspricht; hier ist n die Anzahl der auf der Flächeneinheit adsorbierten Teilchen. Da im Bereich $h \approx 0$ diese Zahl bis zu einem gewissen Grade dem Wert von h äquivalent ist, sehen wir, daß σ in diesem Bereich bei einer Verkleinerung von h unbedingt wachsen muß.

Es ist hervorzuheben, daß das Anwachsen der Oberflächenspannung im Grenzfall für $h \to 0$ nicht durch eine Verringerung der potentiellen Energie, sondern durch eine Verkleinerung der Oberflächenentropie verursacht wird, die in das temperaturabhängige Glied der freien Energie der Oberfläche $f = w - Ts$ eingeht.

Wir sehen somit, daß die Stabilisierung eines dünnen Films in dem Fall nach Abb. 44b durch Entropieeffekte (d. h. im Grunde durch die Wärmebewegung) gewährleistet wird. Es ist natürlich zu erwarten, daß ein analoger Entropieeffekt die Stabilität dickerer Filme, die dem Fall nach Abb. 44a entsprechen, gewährleisten wird.

Wie im § 1 gezeigt wurde, hängt die Oberflächenentropie eines flüssigen (oder festen) Körpers unendlicher Dicke von der Wärmebewegung seiner Oberfläche ab und ist auf die Oberflächeneinheit bezogen gleich $k \cdot n \cdot \ln(\bar{\nu}/\bar{\nu}')$, wobei $\bar{\nu}$ und $\bar{\nu}'$ die geometrischen Mittelwerte der Frequenzen der Schwingungen sind, die im Volumen bzw. auf der Oberfläche des Körpers auftreten; n ist die Anzahl der Atome pro Flächeneinheit.

Im Falle eines flüssigen Films von endlicher Dicke h, der auf einem absolut festen Körper ruht, können sich Wellen vom Oberflächentyp nur dann aus-

breiten, wenn ihre Wellenlänge klein gegen h ist. Eine grundlegende Eigenschaft der Oberflächenwellen bildet nämlich der schnelle Abfall ihrer Amplitude mit dem Abstand von der Oberfläche ins Innere der Flüssigkeit hin. Bei den Kapillarwellen wird die Abhängigkeit der Amplitude von der Tiefe unter der Oberfläche durch einen Exponentialfaktor $e^{-\alpha z}$ ausgedrückt, wobei $\alpha = 2\pi/\lambda$ ist. Bei den RAYLEIGH-Wellen ist die Schwingungsamplitude

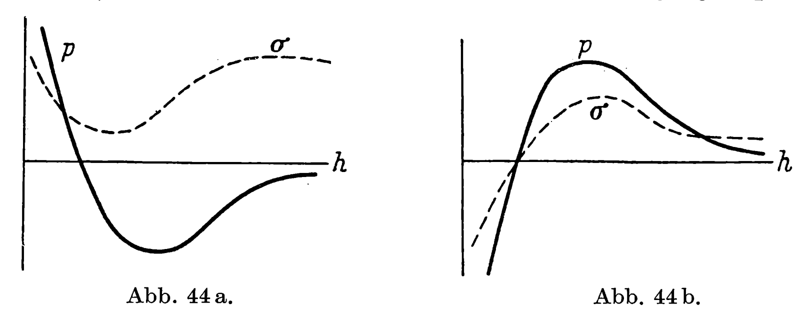


Abb. 44a. Abb. 44b.

der Summe zweier Exponentialglieder mit verschiedenen Faktoren α_1 und α_2 der gleiche Größenordnung $2\pi/\lambda$ proportional.

Obwohl solche Wellen im Prinzip in beliebig dünnen Schichten auftreten können (ähnlich den Schwerewellen in seichten Wasserbecken), können sie im vorliegenden Falle nicht wie Oberflächenwellen behandelt werden, da die sie bildende Bewegung nicht auf die freie Oberfläche des Films beschränkt ist, sondern sich über seine gesamte Dicke ausbreitet, so daß die entsprechende Entropie praktisch der Dicke h proportional und folglich ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung ist.

Hieraus folgt, daß wir uns bei der Bestimmung der Oberflächenentropie eines flüssigen Films mit der Dicke h (abzüglich des Teiles der Entropie, der proportional zu h ist) nur auf solchen Oberflächenwellen zu beschränken haben, deren Wellenlänge einen bestimmten kritischen Wert λ_h in der Größenordnung von h nicht überschreitet. Da die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade mit einer Wellenzahl, die größer als k_h ist, pro Flächeneinheit gleich $\pi \cdot (k_{\max}^2 - k_h^2) = n\,(1 - \lambda_{\min}^2/\lambda_h^2) = n\,(1 - \delta^2/h^2)$ ist, wobei $\delta \approx 1/\sqrt{n}$ eine Zahl in der Größenordnung des doppelten Abstandes zwischen den Molekülen darstellt, ist der (bezüglich der Oberflächenspannung) wirksame Teil der Entropie, bezogen auf die Flächeneinheit, gleich

$$s = kn\left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right)\ln\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}_h'}. \tag{13}$$

Die Abhängigkeit der mittleren Frequenz $\bar{\nu}_h'$ der wirksamen Schwingungen von h kann man hierbei nicht berücksichtigen und man identifiziert $\bar{\nu}_h'$ mit ν_∞' oder $\nu_{\max}'$. Wenn wir beachten, daß $k \cdot n \cdot \ln(\bar{\nu}/\bar{\nu}') = s_\infty$ die Oberflächenentropie einer dicken Schicht ist, können wir die vorhergehende Formel so umschreiben:

$$s = s_\infty\left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right). \tag{13a}$$

Der entsprechende „kinetische" oder Entropieanteil der Oberflächenspannung $\sigma_k = -T(s - h \cdot \partial s/\partial h)$ ist folglich gleich

$$\sigma_k = -s_\infty T \left(1 - \frac{3\,\delta^2}{h^2}\right). \qquad (14)$$

Dieser Ausdruck wächst mit kleiner werdendem h, wie dies zur Sicherstellung der Stabilität dünner Filme auch sein muß.

Wird die Oberflächenenergie des Films durch die Formel (11a) ausgedrückt, so ist unter der Bedingung $m_{2,2} = m_{1,2} = 6$ der statische Anteil der Oberflächenspannung gleich

$$\sigma_s = w_\infty + \frac{6\,\gamma}{h^2}, \qquad (14\text{a})$$

wobei $\gamma = \gamma_{1,2} - \gamma_{2,2}$ ist. Es ist interessant, daß die Abhängigkeit des statischen Anteiles der Oberflächenspannung des Films von seiner Dicke in diesem Falle, d. h. im Falle von gewöhnlichen VAN DER WAALSschen Kräften zwischen den Molekülen mit einer potentiellen Energie, die der 6-ten Potenz des Abstandes umgekehrt proportional ist, die gleiche ist wie die des kinetischen Anteiles, d. h. durch ein Glied dargestellt wird, das dem Quadrat der Dicke umgekehrt proportional ist.

Addieren wir die beiden Anteile der Oberflächenspannung, so erhalten wir

$$\sigma = \sigma_\infty + 3\left(\frac{2\gamma}{\delta^2} + s_\infty T\right)\frac{\delta^2}{h^2}. \qquad (15)$$

Die beiden Glieder in der Klammer sind von gleicher Größenordnung, wobei $2\gamma/\delta^2$ annähernd gleich w_∞ ist (für $\gamma > 0$). Für $\gamma < 0$ muß das zweite Glied das erste überwiegen, damit σ mit kleiner werdendem h wächst. Das gleiche ist auch im entgegengesetzten Falle zu erwarten.

Wir sehen somit, daß die Berücksichtigung des Entropieanteiles der Oberflächenspannung die Stabilität dicker Filme zu erklären erlaubt. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment hinsichtlich der Zahlenwerte für σ und p wird jedoch hierdurch nur sehr unwesentlich verbessert. Wie bereits oben gezeigt wurde, erhält man experimentell bei $h = 10^{-5}$ cm für p Werte der Größenordnung 1 g/cm², während gemäß (15) gilt:

$$p = 2\left(\frac{2\gamma}{\delta^2} + s_\infty T\right)\frac{\delta^2}{h^3}\ \text{dyn/cm}^2,$$

woraus bei $h = 10^{-5}$, $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$ und $2\gamma/\delta^2 \approx s_\infty \cdot T = 5$ dyn/cm² für p etwa 20 dyn/cm² folgt[1]).

Analoge Ergebnisse erhält man auch im Falle der komplizierteren Ausdrücke (11) oder (11b). Die gestrichelte Kurve der Abb. 44a erhält hierbei für große Dicken ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Maximum, so

---

[1]) Im Original steht fälschlich in der Formel für p der Faktor 6 (statt 2) und infolgedessen im Ergebnis $p \approx 60$ dyn/cm². Setzt man, wie im letzten Zahlenbeispiel auf Seite 373, wieder $\delta = 2 \cdot 10^{-8}$ und $\gamma/\delta^2 = 100$, so erhält man $p \approx 320$ dyn/cm². (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

daß der Instabilitätsbereich auf ein bestimmtes Intervall von Zwischenwerten der Dicke beschränkt bleibt. Im Falle der Abb. 44b besitzt das Entropieglied besonders wesentliche Bedeutung im Bereich kleiner Dicken, wo der Film ohne Berücksichtigung der Wärmebewegung nicht stabil wäre.

Es ist anzumerken, daß sich der Charakter der Wärmebewegung bei sehr dünnen monomolekularen Filmen, insbesondere bei solchen, die einem verdünnten zweidimensionalen Gas entsprechen, wesentlich von dem unterscheidet, der durch eine Superposition von Oberflächenwellen — Kapillar- oder RAYLEIGH-Wellen — beschrieben wird. Im letzteren Falle ist die Bewegung zum Teil in Richtung der Normalen zur Oberfläche gerichtet und verschwindet am unbeweglichen Rande (beispielsweise an der Unterfläche eines Films, der auf einer absolut festen Unterlage liegt), während sie im ersten Falle in einer zur Oberfläche parallelen Richtung erfolgt, wobei sie durch Eigendiffusion der adsorbierten Moleküle längs der Oberfläche entsteht.

Ist die Anzahl dieser Moleküle so groß, daß sie eine kondensierte monomolekulare Schicht bilden, so erfährt der Charakter der Wärmebewegung in der zur Oberfläche parallelen Richtung eine wesentliche Änderung. Es liegt nahe, sich vorzustellen, daß diese Änderung in einer Umwandlung der Bewegung in eine zweidimensionale Wellenbewegung besteht, die sich aus Longitudinal- und Transversalwellen zusammensetzt, wobei die letzteren bis zu einem gewissen Grade an die oben betrachteten RAYLEIGH-Wellen und die ersteren an die von LAMB eingeführten Oberflächenwellen erinnern. Eine makroskopische Betrachtung dieser Wellen wird dadurch erschwert, daß bei ihnen die gewöhnlichen Kontinuitätsbedingungen verletzt sind, in denen vorausgesetzt wird, daß die adsorbierten Moleküle bei Unbeweglichkeit der Oberfläche des Adsorbers auch unbeweglich bleiben. Es ist zu beachten, daß eine Selbstdiffusion der adsorbierten Moleküle auch in kondensierten monomolekularen Schichten erfolgt, wenn auch langsamer als in verdünnten. Mehr noch, diese Diffusionsbewegung, die mit einem Oberflächen-„Kriechen" oder einer Oberflächen-„Vermischung" der Moleküle verbunden ist, wird sogar auf der freien Oberfläche sowohl der flüssigen, als auch der festen (kristallinen) Körper beibehalten. Es ist möglich, daß diese Selbstdiffusion und nicht die Wellenbewegung — weder transversalen, noch longitudinalen Charakters — der wesentlichste Faktor für die Bestimmung der Oberflächenentropie, d. h. für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist.

§ 5. Zurückführung der Bindungskräfte zwischen den Molekülen auf ihre Oberflächenenergie und Anwendung dieser Methode auf die Probleme der Verteilung der Moleküle in Lösungen

Da die Molekularkräfte (mit Ausnahme der COULOMBkräfte zwischen den Ionen in Kristallen oder geschmolzenen Salzen) mit wachsendem Abstand sehr stark abfallen, kann man sich bei der Berechnung der verschiedenen Größen, die mit den molekularen Bindungskräften in flüssigen Körpern zusammen-

hängen, auf eine Betrachtung nur der Wechselwirkung zwischen den nächstbenachbarten Molekülen beschränken. Dies bezieht sich insbesondere auf die Oberflächenenergie w der Flüssigkeiten, die wir im § 1 als die überschüssige Energie je Flächeneinheit definiert haben, die durch das Fehlen von Nachbarn bei den Molekülen der Oberflächenschicht entsteht.

Bezeichnen wir die Anzahl der nächsten Nachbarn für solche Teilchen, die sich im Innern der Flüssigkeit befinden, mit z[1]), so erhalten wir

$$w = \frac{1}{2} u_1 (z - z') n', \tag{16}$$

wobei u_1 die gegenseitige potentielle Energie zweier benachbarter Teilchen ist, die sich (im Mittel) im Abstand r (der Größenordnung 10^{-8} cm) voneinander befinden, und n' die Anzahl der Teilchen ist, die auf die Flächeneinheit entfallen, größenordnungsmäßig gleich $1/r^2$. Andererseits stellt die Größe

$$W = \frac{1}{2} n z u_1, \tag{16a}$$

wobei n die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit (annähernd gleich $1/r^3$) ist, die auf die Volumeneinheit bezogene Verdampfungsenergie der Flüssigkeit (d. h. die latente Verdampfungswärme für $T = 0$) dar. Man erhält also folgende Beziehung:

$$\frac{w}{W} \approx \frac{z - z'}{z} r \approx \frac{1}{2} r \approx 10^{-8} \text{ cm}. \tag{16b}$$

Dieses Ergebnis wurde experimentell für praktisch alle Flüssigkeiten bestätigt. So ist beispielsweise für Wasser $W = 500 \text{ cal/cm}^3 = 2 \cdot 10^{10} \text{ erg/cm}^3$ und $w = \sigma \approx 100 \text{ erg/cm}^2$, so daß $w/W = 5 \cdot 10^{-9}$ cm wird.

Zu der Beziehung zwischen der Oberflächenenergie einer Flüssigkeit und ihrer latenten Verdampfungswärme kann man auch auf einem etwas anderen, von LANGMUIR abgegebenen Wege kommen[2]).

Stellen wir uns vor, eine prismatische Säule einer Flüssigkeit mit dem Querschnitt Q werde längs dieses Querschnittes in zwei Hälften geteilt. Hierbei wird die neue freie Oberfläche $2Q$ gebildet, deren Entstehen mit einer Vergrößerung der Oberflächenenergie um $2Qw$ verbunden ist. Setzen wir das Zerlegen der Flüssigkeit in immer kleinere Elemente fort, so kommen wir schließlich zu einzelnen Molekülen, wobei die latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit als Produkt von w und der Oberfläche aller dieser Moleküle Nq dargestellt werden kann. Die Größe q, die die Oberfläche eines einzelnen Moleküls darstellt, kann natürlich nur näherungsweise bestimmt werden. LANGMUIR definiert sie als die Oberfläche $4\pi r^2$ der Kugel, deren Volumen $\frac{4\pi}{3} \cdot r^3$ gleich dem Volumen $V/N = 1/n$ ist, das auf ein Molekül der Flüssig-

---

[1]) [und für Teilchen an der Oberfläche mit z'. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

[2]) J. LANGMUIR, Coll. Science Monograph., 1925; Chem. Rev. **13**, 147, 1933.

keit entfällt. Somit ist nach LANGMUIR

$$q = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{2/3} \approx 5 n^{-2/3}.$$

Setzen wir

$$W = nqw, \tag{17}$$

so erhalten wir

$$\frac{w}{W} = \frac{1}{nq} \approx \frac{1}{5 n^{1/3}},$$

was größenordnungsmäßig mit der Formel (16b) übereinstimmt. In Tabelle 9 (die dem Aufsatz von LANGMUIR entnommen wurde) wird die betrachtete Beziehung durch eine Reihe von Beispielen illustriert.

Tabelle 9

Stoff	V/N [Å³]	q [Å²]	T_{Siede} [°K]	$\frac{W}{n} \cdot 10^{14}$ [erg]	$\frac{W}{n \cdot q}$ [erg/cm²]	w [erg/cm²]
Helium	52[1])	68	4,3	0,24	0,35	0,59
Wasserstoff	47	63	20,5	1,67	2,7	5,4
Wasser (H—OH)	30	48	373	67	140	118
Argon	47	63	88	11,3	18	35,3
Methan (CH_4)	64	78	112	16,3	21	—
$(C_8H_{18})_n$	266	200	398	56	28	50,7
$(C_8H_{17}OH)_n$	260	198	467	82	41,5	50,7

Nimmt man an, daß die Energie eines Moleküls, das in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, die aus ebensolchen Molekülen besteht, gleich Null ist, so ist einem isolierten Molekül, beispielsweise in der gasförmigen Phase, die Oberflächenenergie wq zuzuschreiben.

Nimmt man jedoch, was tatsächlich richtiger ist, die Energie eines isolierten Moleküls gleich Null an, so ist einem Molekül, das sich im Innern der Flüssigkeit befindet, die Oberflächenenergie $-wq$ zuzuschreiben. Praktisch sind beide Behandlungen äquivalent, da wir es bei allen Berechnungen, die mit einer Aggregatzustandsänderung des Stoffes zusammenhängen, nur mit den Änderungen der Energie zu tun haben. Die zweite ist im Prinzip richtiger, die erste ist einfacher, weshalb sie auch von LANGMUIR benutzt wurde.

---

[1]) Es ist zu bemerken, daß der gaskinetische Durchmesser von Helium gleich 1,9 Å und der des Wasserstoffmoleküls gleich 2,4 Å ist, was einem Volumen von 3,6 Å³ im ersten Falle und einem solchen von 7,2 Å³ im zweiten Falle entspricht. Die Tatsache, daß diese Volumina wesentlich kleiner als diejenigen sind, die auf diese Teilchen in der Flüssigkeit entfallen, hängt damit zusammen, daß die Bindungskräfte zwischen ihnen klein sind.

Die Gesamtenergie $2wQ$, die zum Trennen der Flüssigkeit längs der Oberfläche Q benötigt wird, setzt sich aus einer äußeren Arbeit $2 \cdot \sigma \cdot Q$, die gleich der Vergrößerung der freien Energie ist, und einer Wärmemenge $2TsQ$ zusammen. Hierbei ist die Größe $2 \cdot \sigma \cdot Q$ die kleinste Arbeit, die zu einer reversiblen und isothermen Trennung erforderlich ist (bei einer adiabatischen Trennung wird die Temperatur erniedrigt, ebenso wie bei der Verdampfung; dann ist die Trennungsarbeit gleich der Vergrößerung der Gesamtenergie). Da es zur Trennung der Flüssigkeit genügt, zwischen den entsprechenden Schichten eine Bresche mit einer Breite von der Größenordnung des doppelten Abstandes r zwischen benachbarten Teilchen zu bilden, kann die kleinste Arbeit 2σ (pro Flächeneinheit) gleich dem Produkt aus der Trennungskraft pro Flächeneinheit und r angesetzt werden. Diese Kraft stellt offensichtlich den maximalen negativen Druck $p_{\max}$ dar, dem die Flüssigkeit unterworfen werden kann, ohne zu zerreißen. Wir erhalten somit die Beziehung

$$p_{\max} \approx \frac{2\sigma}{r}.$$

Setzen wir hier $r \approx 2 \cdot 10^{-8}$ cm, so erhalten wir für Wasser ($\sigma = 70$ dyn/cm²) $p_{\max} \approx 10^{10}$ dyn/cm² $= 10^4$ kg/cm², d. h. ungefähr 10000 at. Bei Quecksilber vergrößert sich die entsprechende Zahl noch um annähernd das 5-fache[1]). Diese Berechnung zeigt, daß die Zerreißfestigkeit des Quecksilbers, wie sie in den Versuchen von MEYER gefunden wurde (Kapitel III, § 1), weniger als 1% des theoretischen Wertes beträgt. Im übrigen trat das Zerreißen der Flüssigkeit bei diesen Versuchen — wie auch in allen anderen Versuchen statischen Charakters, die bis heute durchgeführt wurden — nicht im Innern der Flüssigkeit auf, sondern an der Berührungsfläche mit den Wänden des sie enthaltenden Gefäßes (beispielsweise des Glases). Hierbei spielt das Vorhandensein schwacher Stellen, die dadurch verursacht sind, daß die Wand mit dünnen Fettfilmen bedeckt ist, die die Oberflächenspannung gegenüber der Flüssigkeit (Wasser, Quecksilber) herabsetzen, eine wesentliche Rolle.

Die Oberflächenspannung $\sigma_{1,2}$ zwischen zwei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit und einem festen Körper kann auch als die kleinste Arbeit definiert werden, die notwendig ist, um sie auf einer Oberfläche von 0,5 cm² voneinander zu trennen. Die Vergrößerung der freien Energie beim Trennen der Körper (1) und (2) längs der Fläche Q ist nämlich gleich

$$(\sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{1,2})\, Q,$$

da die beiden neu gebildeten Oberflächen Q pro Einheitsfläche die freien Energien $\sigma_{1,0}$ und $\sigma_{2,0}$ besitzen. Somit stellt die Größe

$$A_{1,2} = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{1,2} \tag{18}$$

die kleinste Arbeit dar, die zur isothermen und reversiblen Trennung der beiden Körper längs einer 1 cm² großen Berührungsfläche notwendig ist

[1]) Wir bemerken noch, daß der Wert für $p_{\max}$ (in dyn/cm²) nahe am Wert der Verdampfungsenergie W (in erg/cm³) liegt (vgl. Formel 16b).

(sind die beiden Körper gleichartig, so ist in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden $\sigma_{1,2} = 0$ und $A_{1,2} = 2\sigma$). Die Größe (18), die die Adhäsion der beiden Körper charakterisiert, ist nicht mit der Größe $\sigma_0 = \sigma_{2,0} - \sigma_{1,0} + \sigma_{1,2}$ aus § 3 zu verwechseln, die die Benetzung eines Körpers (1) durch eine Flüssigkeit (2) charakterisiert, d. h. die Tendenz der zweiten, sich über die Oberfläche des ersten auszubreiten. Im Gegensatz zur Adhäsion ist das Benetzen keine wechselseitige Eigenschaft[1]).

Ersetzen wir in Gleichung (18) σ durch w, so erhalten wir die Größe

$$B_{1,2} = w_{1,0} + w_{2,0} - w_{1,2}, \tag{19}$$

die die Gesamtenergie darstellt, die (in Form von Wärme und äußerer Arbeit) zum Trennen der betrachteten Körper voneinander längs einer 1 cm² großen Berührungsfläche erforderlich ist.

Dieser Ausdruck kann ebenso wie im Falle homogener Flüssigkeiten auf einzelne Moleküle angewendet werden. So stellt beispielsweise das Produkt $B_{1,2}q_2$ für eine verdünnte Lösung des zweiten Stoffes im ersten die Energie dar, die zum Entfernen eines Moleküls des zweiten Stoffes aus der Lösung unter der Voraussetzung erforderlich ist, daß die in ihm verbleibende „Leerstelle" nicht geschlossen wird.

Wird die Leerstelle, wie das in der Tat der Fall ist, durch Zusammenfließen der Flüssigkeit (1) geschlossen, so wird die Energie $w_{1,0}q_2$ gewonnen, so daß die zum Entfernen des Moleküls des zweiten Stoffes notwendige Energie um diese Größe verkleinert wird und somit $(B_{1,2} - w_{1,0}) \cdot q_2 = (w_{2,0} - w_{1,2})q_2$ beträgt. Diese Größe kann man offensichtlich als die latente Verdampfungswärme eines Moleküls des zweiten Stoffes aus seiner verdünnten Lösung im ersten Stoff definieren. Einen analogen Sinn besitzt die Größe $(B_{1,2} - w_{2,0})\, q_1 = (w_{1,0} - w_{1,2})q_1$ im Falle einer verdünnten Lösung von (1) in (2).

Wenn wir beachten, daß die Größe $w_{2,0}q_2$ die latente Verdampfungswärme eines Moleküls der zweiten Flüssigkeit darstellt, sehen wir, daß man die Größen

$$w_{1,2}\,q_2, \quad w_{1,2}\,q_1 \tag{19a}$$

als die molekularen Lösungswärmen der zweiten Flüssigkeit in der ersten oder der ersten in der zweiten bei starken Verdünnungen betrachten kann (wobei wir diese Wärmen als positiv annehmen, wenn der Lösungsprozeß Wärme verbraucht).

Die vorstehende Definition berücksichtigt nicht die reversible Entropieänderung, die den Lösungsprozeß begleitet (und die neben dem irreversiblen Anwachsen der Entropie beim Vermischen auftritt). Wenn die Energie $w_{1,2}$ nicht sehr klein ist, kann man den entsprechenden Wärmeeffekt vernachlässigen.

Die von LANGMUIR mit Hilfe der Ausdrücke (19a) berechneten Werte der latenten Lösungswärme stimmen hinreichend genau mit den experimentellen Werten überein, wenn die Oberflächen q_1 und q_2 der Moleküle in der oben

---

[1]) Da $\sigma_{1,2} + \sigma_{2,0} \cdot \cos\vartheta = \sigma_{1,0}$ ist (siehe Abb. 40 für $\vartheta_1 = 0$ und $\vartheta_2 = \vartheta$), kann man den Ausdruck (18) in den folgenden umschreiben: $A_{1,2} = \sigma_{2,0}(1 + \cos\vartheta)$; dieser erlaubt es, die Größe der Adhäsion aus einer Messung der Oberflächenspannung $\sigma_{2,0}$ der Flüssigkeit und des Berührungswinkels ϑ zu berechnen.

angegebenen Weise definiert werden (entsprechend den Ausdrücken $W_i = n_i q_i w_{i,0}$ für die latenten Verdampfungswärmen).

Die oben erhaltenen Formeln für die Lösungswärmen sind leicht auf den Fall konzentrierter Lösungen, d. h. mit anderen Worten, auf binäre Flüssigkeitsgemische zu verallgemeinern.

Wir bezeichnen die Molekularkonzentrationen beider Komponenten (d. h. die Anzahl der Moleküle der ersten und der zweiten Sorte in der Volumeneinheit) mit n_1 und n_2. Sind die Moleküle beider Sorten völlig ungeordnet verteilt, so berühren die Moleküle der ersten Sorte diejenigen der zweiten nicht mit ihrer gesamten Oberfläche q_1, sondern nur mit einem Teil $q_{1,2}$ derselben, der im Mittel gleich $\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot q_1$ ist, während der restliche Teil $q_{1,1} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot q_1$ von Molekülen der gleichen Sorte berührt wird. Die Gesamtenergie der Mischung, soweit sie von der Berührung zwischen verschiedenartigen Molekülen abhängt, ist somit gleich

$$Q_{1,2} = w_{1,2} (q_{1,2} n_1 + q_{2,1} n_2) = w_{1,2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (q_1 + q_2) \tag{20}$$

oder

$$Q_{1,2} = n w_{1,2} c_1 c_2 (q_1 + q_2), \tag{20a}$$

wobei

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

die Molbrüche der beiden Flüssigkeiten und $n_1 + n_2 = n$ die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit sind. Da die Größe $Q_{i,i}$ für reine Flüssigkeiten gleich Null ist, kann die Größe $Q_{1,2}$ als die latente Mischungswärme der beiden Flüssigkeiten in den entsprechenden Proportionen definiert werden.

Aus (20) folgt, daß die differentielle Mischungswärme, die dem Übergang eines Moleküls aus der reinen Flüssigkeit (1 oder 2) in eine Lösung gegebener Zusammensetzung entspricht, durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial n_1}\right)_{n_2 = \text{const}} &= w_{1,2} (q_1 + q_2) c_2^2 \\ \left(\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial n_2}\right)_{n_1 = \text{const}} &= w_{1,2} (q_1 + q_2) c_1^2 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

ausgedrückt wird.

Bei der Ableitung der vorstehenden Formeln haben wir die Möglichkeit der Existenz eines Nahordnungsgrades in der relativen Anordnung der Moleküle der beiden Sorten nicht berücksichtigt. Wenn nämlich die Bindung zwischen den Teilchen verschiedener Arten stärker ist als die zwischen gleichartigen Teilchen, werden die Moleküle jeder Sorte in ihrer unmittelbaren Umgebung mehr Moleküle der anderen Sorte haben als es ihrem Zahlenverhältnis entspricht und umgekehrt.

Ist $w_{1,2} > 0$, so ist die Affinität zwischen gleichartigen Molekülen stärker als zwischen verschiedenartigen, und die letzteren sind bestrebt, sich voneinander zu isolieren. (Es ist noch zu bemerken, daß dieses Verhalten bei der Mehrzahl der flüssigen Lösungen vorliegt und durch eine Vergrößerung der

Löslichkeit mit wachsender Temperatur gekennzeichnet ist; siehe unten). Ist umgekehrt $w_{1,2} < 0$, so ist die Affinität zu ungleichartigen Molekülen größer als die zu gleichartigen, und sie sind bestrebt, miteinander abzuwechseln, ähnlich den Atomen A und B im Falle der binären festen Lösungen, die wir im Kapitel II betrachteten. (Dieses Verhalten liegt bei den meisten Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten vor und ist durch Verkleinerung der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur gekennzeichnet.)[1]

Der Teil der Oberfläche der Moleküle der ersten Sorte, der von Molekülen der zweiten Sorte berührt wird, erweist sich bei Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung als größer als der oben angegebene Wert $q_{1,2} = q_1 c_2$, und zwar ist dieser Unterschied um so größer, je größer der BOLTZMANNfaktor $e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}$ ist. Der Quotient $q_{1,2}/q_{1,1}$ muß gleich dem Verhältnis

$$q_2 c_2 e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}} : q_1 c_1 e^{-\frac{w_{1,1} q_{1,1}}{kT}}$$

sein. Wenn $w_{1,1} = 0$ ist und $q_{1,1} + q_{1,2} = q_1$, erhalten wir

$$q_{1,2} = \frac{q_1}{1 + \frac{q_1 c_1}{q_2 c_2} e^{\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}} \tag{22}$$

und analog

$$q_{2,1} = \frac{q_2}{1 + \frac{q_2 c_2}{q_1 c_1} e^{\frac{w_{1,2} q_{2,1}}{kT}}}. \tag{22a}$$

Bei großen negativen Werten von $\frac{w_{1,2} q}{kT}$, wobei $q = q_{1,2}$ oder $q_{2,1}$ ist, gehen die Ausdrücke (22) und (22a) in q_1 und q_2 über, was einer praktisch vollständigen Umhüllung der Moleküle der ersten Sorte von Molekülen der zweiten Sorte und umgekehrt (bei Gleichheit der Zahlen c_1 und c_2) entspricht. Umgekehrt verschwinden die Größen $q_{1,2}$ und $q_{2,1}$ praktisch bei großen positiven Werten von $\frac{w_{1,2} q}{kT}$. Dies bedeutet, daß sich die beiden Flüssigkeiten entweder überhaupt nicht oder nur scheinbar mischen, wobei sie in kleinen Volumina getrennt bleiben.

---

[1] Zur Gegenüberstellung der in diesem Paragraphen benutzten Bezeichnungen mit den Relationen des II. Kapitels bemerken wir, daß den Größen U_{AA}, U_{BB} und U_{AB} des II. Kapitels die Größen $-U_{1,1} q_{1,1} = -2 w_{1,0} q_{1,1}$; $-U_{2,2} q_{2,2} = -2 w_{2,0} q_{2,2}$; $-U_{1,2} q_{1,2} = -(w_{1,0} + w_{2,0} - w_{1,2}) q_{1,2}$ dieses Paragraphen entsprechen, wobei $q_{i,k}$ die Berührungsfläche zweier Moleküle der Sorten i und k ist. Somit nimmt die Größe $\frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) - U_{AB} = U$ das Aussehen an: $U = w_{1,0}(q_{1,2} - q_{1,0}) + w_{2,0}(q_{1,2} - q_{2,0}) - w_{1,2} q_{1,2}$. Für $q_{1,1} = q_{2,2} = q_{1,2}$ geht sie also über in: $-w_{1,2} q_{1,2}$.

Ein solcher „emulsionsartiger“ Aufbau ist tatsächlich bei einer ganzen Reihe von flüssigen binären Mischungen und Legierungen bei nicht zu hohen Temperaturen, die jedoch über der sogenannten „kritischen Mischungstemperatur“ liegen müssen, oberhalb derer die makroskopische Differenzierung des Gemisches in zwei Bestandteile mit verschiedenen Konzentrationen verschwindet, zu beobachten. Experimentelle Beweise für den „emulsionsartigen“ Aufbau einer Reihe flüssiger Metallegierungen erhielt W. I. DANILOW mit der röntgenographischen Methode[1]). Hierbei ist auf dem Röntgenogramm von Legierungen, die vom makroskopischen Standpunkt aus völlig homogen sind, eine Superposition zweier Maxima zu beobachten, die jeder der Legierungskomponenten einzeln entsprechen. Gleiche Ergebnisse erhielt auch KRISHNAN[2]) bei der Untersuchung der Streuung von polarisiertem Licht durch eine Reihe von durchsichtigen Flüssigkeitsmischungen (insbesondere durch Mischungen von Wasser und Phenol, Hexan und Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol) wesentlich oberhalb ihrer kritischen Mischungstemperatur. In der Nähe der kritischen Mischungstemperatur sind die linearen Abmessungen der homogenen Bereiche besonders groß, nämlich von der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

Grob kann die Mischungstemperatur zweier Flüssigkeiten als die Temperatur definiert werden, bei der die Oberflächenspannung Null wird. Richtiger ist es, hierbei nicht von der Oberflächenspannung $\sigma_{1,2}$ zwischen den beiden reinen Flüssigkeiten (1) und (2) (da sich diese schon bei niedrigeren Temperaturen teilweise ineinander lösen) zu sprechen, sondern von der Oberflächenspannung $\sigma'_{1,2}$ zwischen der gesättigten Lösung der zweiten Flüssigkeit in der ersten (1_2) und der ersten Flüssigkeit in der zweiten (2_1).

Bei $w_{1,2} > 0$ wird die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur größer. Die Temperatur, bei der ihre relativen Konzentrationen in beiden Phasen gleich werden, wird gewöhnlich auch als kritische Temperatur bezeichnet. Diese Definition der kritischen Temperatur ist der vorhergehenden äquivalent, da die Oberflächenspannung zwischen zwei identischen Phasen Null wird.

In Wirklichkeit kann die Oberflächenspannung $\sigma'_{1,2}$ jedoch verschwinden, bevor die beiden Phasen 1_2 und 2_1 hinsichtlich ihrer Zusammensetzung identisch werden, d. h. sie kann bei einer bestimmten Temperatur T_0, die unterhalb der „kritischen Temperatur“ T_c liegt, die durch die Bedingung gleicher Zusammensetzung von 1_2 und 2_1 definiert ist, zu Null werden[3]). Dafür nämlich, daß der Ausdruck

$$\sigma'_{1,2} = w'_{1,2} - T s'_{1,2}$$

verschwindet, ist es durchaus nicht notwendig, daß jedes Glied der rechten Seite, d. h. $w'_{1,2}$ und $s'_{1,2}$, einzeln Null wird (was der Temperatur T_c ent-

---

[1]) W. I. DANILOW, Die Streuung von Röntgenstrahlen durch Flüssigkeiten (В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей жидкостями, ГТТИ) 1934.

[2]) R. S. KRISHNAN, Proc. Ind. Ac. (A) **1**, 211, 1934; **1**, 782, 1935; **1**, 915, 1935; **2**, 221, 1935; **3**, 126, 1936.

[3]) Siehe J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR **8**, 261, 1938.

sprechen würde). Berücksichtigen wir die Tatsache, daß $w'_{1,2}$ und $s'_{1,2}$ selbst temperaturabhängig sind, da die Zusammensetzungen der beiden sich berührenden gesättigten Lösungen von der Temperatur abhängen, so können wir die kritische Temperatur, bei und oberhalb der eine makroskopische Mischung der beiden Flüssigkeiten 1_2 und 2_1 erfolgt, durch die Gleichung

$$T_0 = \frac{w'_{1,2}(T_0)}{s'_{1,2}(T_0)}$$

bestimmen.

Sind bei dieser Temperatur die Konzentrationen von (2) in (1) und von (1) in (2) noch unbedeutend (was apriori durchaus möglich ist und sicherlich in einer Reihe von Fällen auch eintritt), so sprechen wir richtiger von einer makroskopischen Vermischung der „reinen" Flüssigkeiten (1) und (2) unter Beibehaltung ihrer Trennung in mikroskopischen Bereichen. Diese Trennung kann faktisch nur bei der höheren Temperatur T_c verschwinden, die der Bedingung identischer Zusammensetzungen von 1_2 und 2_1 entspricht.

Es kann sich natürlich zeigen, daß die nach der Formel $T_0 = w_{1,2}/s_{1,2}$ für die beiden Komponenten in reiner Form berechnete kritische Temperatur T_0 wesentlich oberhalb der Temperatur T_c liegt, bei der ihre gegenseitige Sättigung erreicht wird. In diesem Falle findet eine Bildung von emulsionsartigen Mischungen der beiden Flüssigkeiten (oder ihrer gesättigten Lösungen) nicht statt.

Die Frage des Aufbaues emulsionsartiger Flüssigkeitsmischungen wurde bisher weder experimentell noch theoretisch genügend untersucht. Insbesondere ist die Frage der linearen Abmessungen der Emulsionströpfchen, d. h. der isolierten Bereiche, völlig ungeklärt. Nach den oben erwähnten Versuchen von KRISHNAN haben die Abmessungen dieser Bereiche bei Temperaturen, die die kritische Mischungstemperatur nur um einige Dutzend Grad überschreiten, die Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und werden bei weiterer Erhöhung der Temperatur allmählich kleiner.

Die Möglichkeit der Existenz solcher Bereiche erklärt sich von unserem Standpunkt aus durch die Tatsache, daß die Oberflächenspannung $\sigma_{1,2}$ bei einer Volumenverkleinerung und folglich auch bei einer Verkleinerung der Oberfläche irgendeiner Menge der Flüssigkeit (1), die in die andere Flüssigkeit (2) eingetaucht ist, allmählich vom normalen isothermen Wert $w_{1,2} - T s_{1,2}$ auf den adiabatischen Wert $w_{1,2}$ anwachsen wird, der isolierten Molekülen der ersten Flüssigkeit bei ihrer Lösung in der zweiten entspricht. Diese Vergrößerung der Oberflächenspannung hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Kapillarwellen, die nach der Theorie des § 1 die Wärmebewegung der Oberfläche beschreiben und das Entropieglied im Ausdruck für $\sigma_{1,2}$ bedingen, bei hinreichend kleiner Größe der Oberfläche — bereits lange bevor die letztere molekulare Abmessungen erreicht — ihren Sinn verlieren[1]). Während somit

[1]) Die Kapillarwellen können die Wärmebewegung der Oberfläche von Flüssigkeitströpfchen nur so lange beschreiben, wie ihre Wellenlänge klein gegenüber den linearen Abmessungen der Tröpfchen ist (da die Schwingungsbewegung nicht auf die Oberfläche selbst beschränkt ist, sondern bis zu Tiefen von der Größenordnung einer Wellenlänge in das Innere der Flüssigkeit eindringt).

die mehr oder weniger ebenen Grenzen zwischen großen Teilbereichen der beiden Flüssigkeiten infolge des Verschwindens der Oberflächenspannung instabil werden, behalten die Grenzen zwischen den kleinen Tropfen, in die eine der Flüssigkeiten dispergiert, und der zweiten Flüssigkeit eine positive Oberflächenspannung bei und bleiben daher mehr oder weniger stabil.

Am Schluß dieses Pharagraphen betrachten wir noch kurz die Frage der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten.

Wir nehmen zunächst an, daß die Flüssigkeit (1) sich überhaupt nicht in der Flüssigkeit (2) löst, aber fähig ist, die letztere in geringen Mengen zu lösen. Somit wird bei ihrer gegenseitigen Berührung die erste Flüssigkeit zu einer schwachen Lösung 1_2, die wir der Kürze halber mit dem Symbol I bezeichnen wollen. Die Konzentration der zweiten Flüssigkeit in dieser Lösung kann näherungsweise nach der Formel

$$n_{\mathrm{I},2} = n_{\mathrm{II},2}\, e^{-\frac{U_2}{kT}} \tag{23}$$

bestimmt werden, die die Konzentration des gesättigten Dampfes der gleichen Flüssigkeit angibt (siehe Kapitel I, § 1), wenn wir hier unter U_2 nicht die latente Verdampfungswärme, sondern die latente Lösungswärme

$$U_2 = w_{1,2}\, q_2$$

nach (19a) verstehen; $n_{\mathrm{II},2}$ bezeichnet die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit in der zweiten Flüssigkeit.

Bei Berücksichtigung einer Löslichkeit der ersten Flüssigkeit in der zweiten kann die Konzentration derselben in der Lösung II ($=2_1$) durch die analoge Formel

$$n_{\mathrm{II},1} = n_{\mathrm{I},1}\, e^{-\frac{U_1}{kT}}, \tag{23a}$$

worin

$$U_1 = w_{1,2}\, q_1$$

ist, bestimmt werden.

Die Formeln (23) und (23a) bleiben auch im Falle konzentrierter Lösungen richtig, wenn man die Lösungsenergien U_1 und U_2 unter Berücksichtigung des Vorhandenseins von Molekülen beider Sorten in I und II bestimmt. Hierbei kann die Energie U_1 als Differenz der Arbeit für den Übergang eines Moleküls der ersten Sorte aus der reinen Flüssigkeit (1) in die Lösung I mit den relativen Konzentrationen $c_{\mathrm{I},1}$ und $c_{\mathrm{I},2}$ und der Arbeit für seine Verdampfung aus der Lösung II mit den relativen Konzentrationen $c_{\mathrm{II},1}$ und $c_{\mathrm{II},2}$ dargestellt werden.

Wir erhalten somit

$$U_1 = w_{1,2}\,(q_1 + q_2)\,(c_{\mathrm{II},2}^2 - c_{\mathrm{I},2}^2) \tag{24}$$

und analog

$$U_2 = w_{1,2}\,(q_1 + q_2)\,(c_{\mathrm{I},1}^2 - c_{\mathrm{II},1}^2). \tag{24a}$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gleichungen (23) und (23a) ein und setzen wir in den letzteren

$$n_{\mathrm{I},1} = n_{\mathrm{I}}\, c_{\mathrm{I},1}, \qquad n_{\mathrm{I},2} = n_{\mathrm{I}}\, c_{\mathrm{I},2},$$

$$n_{\mathrm{II},1} = n_{\mathrm{II}}\, c_{\mathrm{II},2}, \qquad n_{\mathrm{II},2} = n_{\mathrm{II}}\, c_{\mathrm{II},2},$$

wobei n_{I} und n_{II} die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit der beiden Flüssigkeiten ist (die man als bekannt und als annähernd konstant voraussetzen kann), so erhalten wir zwei Gleichungen für die relativen Konzentrationen c, die zusammen mit den Gleichungen

$$c_{\text{I},1} + c_{\text{I},2} = 1, \quad c_{\text{II},1} + c_{\text{II},2} = 1$$

gestatten, diese als Funktion der Temperatur T zu bestimmen.

Hierbei entsprechen jeder Temperatur zwei Wertepaare der relativen Konzentrationen $c_{\text{I},1}$, $c_{\text{I},2}$ und $c_{\text{II},1}$, $c_{\text{II},2}$ für die Lösungen 1_2 und 2_1, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei Erhöhung der Temperatur T wachsen die Verhältnisse $c_{\text{I},2}/c_{\text{I},1}$ und $c_{\text{II},1}/c_{\text{II},2}$ allmählich, bis sie schließlich bei einer bestimmten Temperatur T_c gleich werden. Diese Beziehungen sind in Abb. 45 graphisch dargestellt (Löslichkeitsdiagramm), wo auf der Abzissenachse die Konzentrationen $c_{\text{I},2}$ (nach rechts) und $c_{\text{II},1}$ (nach links) abgetragen sind. Der maximale Temperaturwert stellt die kritische Mischungstemperatur der beiden Flüssigkeiten im oben betrachteten Sinne dar. Die Temperatur der Makromischung T_0, die durch die Bedingung $\sigma_{1,2} = 0$ definiert ist, kann hierbei unterhalb von T_c liegen, wie es in der Abbildung gezeigt wird.

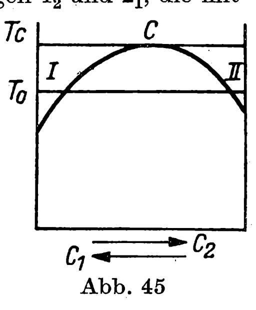


Abb. 45

§ 6. Die Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten und die elektrokapillaren Erscheinungen

Im vorigen Paragraphen wurden die Moleküle als kleine, feste Körper mit Kugel- oder anderer Form behandelt, deren Oberfläche völlig homogen ist, d. h. die längs ihrer gesamten Oberfläche q ein und dieselbe spezifische Oberflächenenergie w besitzen. Diese Vorstellung ist nur bei einfachen Molekülen zulässig. Bei komplizierteren Molekülen, insbesondere den Molekülen verschiedener organischer Verbindungen, kann man mit LANGMUIR die Oberfläche q eines Moleküls in eine Reihe einzelner Bereiche q_1, q_2, usw. aufteilen, die den verschiedenen Bestandteilen des Moleküls entsprechen, d. h. den verschiedenen Radikalen, aus denen es besteht. Diesen Bereichen werden dann verschiedene Werte der spezifischen Oberflächenenergie gegen das Vakuum $w_{1,0}$, $w_{2,0}$ usw. oder gegen einen homogenen Stoff $w_{1,k}$, $w_{2,k}$ usw. zugeordnet. So kann man beispielsweise das Molekül einer organischen Säure $CH_3(CH_2)_nCOOH$ in zwei Teile zerlegen: in das aktive „Köpfchen" COOH mit der Oberfläche q_1 und das inaktive „Schwänzchen" $CH_3(CH_2)_n$ mit der Oberfläche q_2. Wir bezeichnen die spezifische Oberflächenenergie des ersten und des zweiten gegen Wasser (a) mit $w_{1,a}$ bzw. $w_{2,a}$. Die Lösungsenergie eines solchen Moleküls, wenn man es aus der gasförmigen Phase (d. h. praktisch aus dem Vakuum) in Wasser bringt, ist gleich

$$(w_{1,a} - w_{1,0})\, q_1 + (w_{2,a} - w_{2,0})\, q_2 .$$

Beide Glieder dieses Ausdruckes können experimentell bestimmt werden, da das zweite Glied, das sich auf den Paraffinrest des Moleküls bezieht, der Anzahl der Kettenglieder in diesem proportional ist.

Hierbei zeigt es sich, daß jedem Glied eine Oberfläche $\frac{q_2}{n+1} \approx 25\,\text{Å}^2$ entspricht, wenn man für die spezifischen Energien $w_{2,0}$ und $w_{2,a}$ ihre makroskopischen Werte setzt. Der große positive Wert von $(w_{2,a} - w_{2,0})q_2$ entspricht der praktischen Unlöslichkeit des Paraffins in Wasser. Er wird zum Teil durch den negativen Wert der Größe $(w_{1,a} - w_{1,0})q_1$ kompensiert, die die große Affinität der Carboxylgruppe gegen Wasser charakterisiert. Infolge dieser unvollständigen Kompensation des hydrophoben Charakters der ,,Schwänzchen" der $CH_3(CH_2)_nCOOH$-Moleküle durch den hydrophilen Charakter ihrer ,,Köpfchen" ist ihre gewöhnliche (Volumen)-Löslichkeit in Wasser verschwindend klein. Sie besitzen dabei jedoch gegen Wasser eine große Oberflächenlöslichkeit, was darin zum Ausdruck kommt, daß die hydrophilen ,,Köpfchen" in das Wasser eintauchen, während die hydrophoben ,,Schwänzchen" nach oben herausstehen. Bei einer solchen ,,Oberflächen"-Lösung der betrachteten Moleküle, d. h. bei ihrer Adsorption an der Wasseroberfläche (wobei nur ein geringer Teil des Moleküls in das Wasser eintaucht), wird die Energie $(w_{1,0} - w_{1,a})q_1$ gewonnen, die auch die Adsorptionsenergie des ganzen Moleküls aus der gasförmigen Phase darstellt. Die Adsorptionsenergie eines Moleküls aus der Lösung hat einen noch größeren Wert, nämlich $(w_{2,a} - w_{2,0})q_2$.

Die Adsorption solcher ,,oberflächen-aktiver" Moleküle wird, wie bereits im § 3 erwähnt wurde, von einer bedeutenden Verkleinerung der Oberflächenspannung des Wassers — von 70 dyn/cm für reines Wasser auf 20 bis 15 dyn/cm für konzentrierte Monomolekularschichten — begleitet. Untersuchungen von LANGMUIR zeigten, daß die Moleküle in diesen Schichten vollständig ausgerichtet sind, ähnlich Bäumen, als deren Wurzeln hier die aktiven (hydrophilen) Gruppen dienen und deren Stämme die inaktiven (hydrophoben) Gruppen bilden, und daß sie bis zu den Grenzen, die von ihren Querabmessungen gesetzt werden (annähernd 4 Å²), aneinander gedrückt sind. Die Oberflächenenergie von mit einer solchen orientierten Schicht bedecktem Wasser ist gleich der Summe der Größe $w_{2,0}$, die sich auf die äußere Paraffinoberfläche bezieht, und $w_{1,a}q_1n_1$, die sich auf die adsorbierten, genauer: die in das Wasser eintauchenden Gruppen bezieht (n_1 bezeichnet die Anzahl der auf der Oberflächeneinheit adsorbierten Moleküle, $q_1n_1 \approx 1$). Die Berechnung der resultierenden Oberflächenspannung wird, wie bereits oben erwähnt wurde, kompliziert durch die Änderung im Charakter der Kapillarwellen, die die Wärmebewegung der Oberfläche bilden, bei Vorhandensein eines adsorbierten monomolekularen Films.

Die Oberflächenschicht einer beliebigen Flüssigkeit kann man als einen monomolekularen Film[1]) betrachten, der an der Oberfläche dieser Flüssigkeit adsorbiert ist. Von diesem Standpunkt aus ergibt sich natürlich die Frage,

---

[1]) [eigener Moleküle (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

ob eine teilweise Orientierung der Moleküle einer homogenen Flüssigkeit auf ihrer eigenen freien Oberfläche auftreten kann.

Bei komplizierten Molekülen ist eine solche „Eigenorientierung" ganz naturgegeben. Wir nehmen beispielsweise an, daß das Molekül aus zwei Teilen mit den partiellen Oberflächen q_1 und q_2 besteht und daß die spezifische Oberflächenenergie der verschiedenen Teile bei gegenseitigem Kontakt gleich $w_{1,2}$ ist ($w_{1,1} = w_{2,2} = 0$). Ist diese Energie positiv, so sind die Moleküle bestrebt, sich im Innern der Flüssigkeit so anzuordnen, daß sie sich vorzugsweise gegenseitig mit gleichnamigen Teilen berühren. Für $w_{1,2} < 0$ wird umgekehrt jeder Teil eines Moleküls vorzugsweise von ungleichnamigen Teilen der umgebenden Moleküle berührt.

Wir bezeichnen die Bruchteile der Oberfläche q_1, die sich mit gleichnamigen bzw. ungleichnamigen Teilbereichen der benachbarten Moleküle im Kontakt befinden, mit $q_{1,1}$ bzw. $q_{1,2}$. Für $w_{1,2} = 0$ müssen sich diese Teile zueinander wie die Gesamtflächen der entsprechenden Teilbereiche verhalten, d. h. es muß gelten:

$$\frac{q_{1,2}}{q_{1,1}} = \frac{q_2}{q_1}.$$

Für $w_{1,2} \neq 0$ muß man auf der rechten Seite noch den BOLTZMANNfaktor $e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}$ einführen. Wir erhalten somit

$$\frac{q_{1,2}}{q_{1,1}} = \frac{q_2}{q_1} e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}.$$

Daher gilt, zusammen mit $q_{1,1} + q_{1,2} = q_1$,

$$q_{1,1} = \frac{q_1}{1 + \frac{q_2}{q_1} e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}};$$

$$q_{1,2} = \frac{q_1}{1 + \frac{q_1}{q_2} e^{-\frac{w_{1,2} q_{1,2}}{kT}}}.$$

Analog erhalten wir für die Bruchteile der Oberfläche q_2 des zweiten Teilbereiches, die von gleichartigen oder verschiedenartigen Teilbereichen der benachbarten Moleküle berührt werden, die Ausdrücke

$$q_{2,2} = \frac{q_2}{1 + \frac{q_1}{q_2} e^{-\frac{w_{1,2} q_{2,1}}{kT}}},$$

$$q_{2,1} = \frac{q_2}{1 + \frac{q_2}{q_1} e^{-\frac{w_{1,2} q_{2,1}}{kT}}}.$$

Diese Formeln sind den Formeln (22) und (22a) des vorigen Paragraphen für binäre Mischungen einfacher Moleküle ähnlich, wobei die partiellen Oberflächen q_1 und q_2 hier das Produkt derselben mit den Konzentrationen n_1 und n_2 ersetzen.

Mit Hilfe der vorstehenden Formeln ist die Volumenenergie der Flüssigkeit als Funktion ihrer Temperatur leicht zu bestimmen. Wenn wir sie aus der Oberflächenenergie der isolierten Moleküle $n(w_{1,0}q_1 + w_{2,0}q_2)$ bestimmen, erhalten wir die latente Verdampfungswärme.

Wir wollen nicht bei dieser Frage verweilen, sondern kehren zu dem Problem der „Eigenorientierung" der Moleküle auf der freien Flüssigkeitsoberfläche zurück.

Wir bezeichnen die Oberfläche der Moleküle, die nach außen hervorsteht, d. h. die sozusagen den leeren Raum berührt, mit q_0. Diese bildet einen bestimmten Bruchteil der gesamten Oberfläche q. Wir bezeichnen ferner mit $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$ die Bruchteile der Oberfläche q_0, die auf Teilbereiche der ersten und der zweiten Sorte entfallen. Wäre es möglich, die Wechselwirkungen des „eingetauchten" Teiles der Oberflächenmoleküle mit den umgebenden Molekülen der Flüssigkeit zu ignorieren, so könnte man die Beziehung zwischen $q_{0,1}$ und $q_{0,2}$ unmittelbar durch die BOTZMANNformel

$$\frac{q_{0,2}}{q_{0,1}} = \frac{q_2 e^{-\frac{w_{2,0} q_{2,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0} q_{1,0}}{kT}}}$$

bestimmen, die

$$q_{0,1} = q_0 \frac{q_1 e^{-\frac{w_{1,0} q_{1,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0} q_{1,0}}{kT}} + q_2 e^{-\frac{w_{2,0} q_{2,0}}{kT}}},$$

$$q_{0,2} = q_0 \frac{q_2 e^{-\frac{w_{2,0} q_{2,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0} q_{1,0}}{kT}} + q_2 e^{-\frac{w_{2,0} q_{2,0}}{kT}}}$$

liefert.

In Wirklichkeit wird die Sache jedoch dadurch kompliziert, daß sich bei einer Änderung des Verhältnisses $q_{0,1}/q_0$ auch die Wechselwirkungsenergie der eingetauchten Hälfte der Moleküloberfläche mit den darunterliegenden Molekülen sowie die gegenseitige Wechselwirkungsenergie ändern.

Wir wollen auf diese Frage nicht näher eingehen, da sie bis heute experimentell nur sehr wenig untersucht wurde.

Bei kleinen Molekülen, beispielsweise bei Wasser, ist die dargelegte Methode zur Bestimmung des Eigenorientierungsgrades wenig brauchbar.

In diesem Falle ist es angemessener und zweckentsprechender, das Molekül als ein punktförmiges Kraftzentrum oder als eine Kugel mit endlichem Radius aufzufassen, die sich auf der Oberfläche einer beliebigen Flüssigkeit, darunter auch der eigenen, infolge des Vorhandenseins eines elektrischen

Momentes (eines Dipol-, Quadrupolmomentes oder eines Momentes höherer Ordnung) ausrichten kann. Berücksichtigt man nur das Dipolmoment des Moleküls und behandelt man die Flüssigkeit als ein homogenes Kontinuum mit einer gegebenen Dielektrizitätskonstante, so können die Oberflächenmoleküle zwei gleich günstige Orientierungen besitzen, bei denen ihr Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche entweder nach innen oder nach außen gerichtet ist. Berücksichtigt man auch ihr Quadrupolmoment, so erweist sich eine dieser beiden Orientierungen im allgemeinen als günstiger als die andere. Infolge des Überwiegens einer Orientierung erweist sich die Flüssigkeitsoberfläche als von einer elektrischen Doppelschicht bedeckt. Das Vorhandensein einer solchen Doppelschicht muß einen gewissen Potentialsprung beim Übergang aus dem Innern der Flüssigkeit nach außen verursachen. Mit diesen Potentialsprüngen ist wahrscheinlich die ungleiche „Affinität" verschiedener polarer Flüssigkeiten gegen positive und negative Ionen zu erklären, die sich unter anderem in der ungleichen Wirksamkeit der entgegengesetzt geladenen Ionen, die Kondensation übersättigten Dampfes zu fördern, äußert.

Beim Vorhandensein adsorbierter Moleküle eines fremden Stoffes mit aktiven Dipolgruppen verursacht die Orientierung dieser Moleküle die Bildung elektrischer Doppelschichten mit einem bedeutend größeren Potentialsprung als bei reinen Flüssigkeiten.

Bezeichnen wir die effektive Länge der Dipole mit $d(\approx 10^{-8}\,\text{cm})$, die Ladungen an ihren Enden mit e und ihre Anzahl pro Oberflächeneinheit mit n', so erhalten wir für den betrachteten Potentialsprung den Ausdruck

$$\varphi = 4\pi e n' d = 4\pi p n',$$

wobei p das mittlere Dipolmoment darstellt. Für $p = 10^{-18}$ und $n' = 10^{15}$ liefert diese Formel $\varphi \approx 10^{-2}$ CGS-Einheiten $= 3$ V. Die experimentellen Werte für φ fallen in der Regel um annähernd eine Größenordnung kleiner aus, was durch die gegenseitige depolarisierende Wirkung der adsorbierten Moleküle zu erklären ist.

Durch eine teilweise Dissoziation der aktiven Gruppen (beispielsweise durch Abtrennung eines H^+-oder eines OH^--Ions von diesen) können neben den soeben betrachteten elektrischen Doppelschichten von molekularen Abmessungen („Helmholtz-Schichten") auf der Oberfläche auch diffuse Schichten entstehen, deren eine Belegung mit der Oberfläche selbst verbunden ist, während die andere in der Flüssigkeitsschicht in um so größerer Tiefe angeordnet ist, je kleiner die Ionenkonzentration ist (d. h. je kleiner der Dissoziationsgrad ist).

Diffuse Schichten, die durch das Vorhandensein dissoziierter Ionen verursacht sind, entstehen in der Nähe der Trennfläche zwischen einem Metall und Wasser, das eine schwache Lösung irgendeines Elektrolyten enthält. Die Ursache für ihr Auftreten ist entweder eine teilweise Lösung des Metalls (in Form positiver Ionen) im Wasser oder eine bevorzugte Adsorption von positiven oder negativen Ionen an der Metalloberfläche. Die so von den auf der Metalloberfläche adsorbierten Elektronen oder Ionen gebildete Ladung wird durch die Volumenladung von entgegengesetztem Vorzeichen kompen-

siert, die im Elektrolyten nach dem Gesetz

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \tag{25}$$

verteilt ist, das von uns schon im § 6 des I. Kapitels bei der Betrachtung des Problems der Verteilung von positiven und negativen Leerstellen in einem binären Ionenkristall abgeleitet wurde. Hierbei wird die effektive Schichtdicke δ wieder durch die Formel

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{8 \pi e^2 n_0}} \tag{25a}$$

ausgedrückt, wobei ε die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und n_0 die mittlere Konzentration von Ionen beider Vorzeichen in großem Abstand vom Metall ist. Das Potential φ_0 des Metalls gegenüber der Lösung wird aus der Bedingung bestimmt, daß letztere sich in großem Abstand von der Metalloberfläche neutral verhalten soll. Setzen wir das Potential in der Tiefe der Lösung gleich Null, so können wir die Konzentration der positiven und negativen Ionen im Abstand x vom Metall durch die BOLTZMANNformel

$$n_+ = n_0 e^{-\frac{e\varphi(x)}{kT}}, \quad n_- = n_0 e^{+\frac{e\varphi(x)}{kT}} \tag{26}$$

unter Verwendung der POISSONschen Gleichung

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{4 \pi \varrho}{\varepsilon} = \frac{4 \pi e}{\varepsilon} (n_+ - n_-) \tag{26a}$$

bestimmen. Setzen wir hier den vorhergehenden Ausdruck ein und nehmen wir der Einfachheit halber $\frac{e\varphi}{kT} \ll 1$ an (was durchaus nicht immer der Fall ist), so erhalten wir eine lineare Gleichung für φ:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{8 \pi e^2 n_0}{\varepsilon k T} \varphi, \tag{26b}$$

aus der auch die Formeln (25) und (25a) folgen.

Zur Bestimmung des Potentials φ_0 betrachten wir die Anzahl der positiven und negativen Ionen $n'_\pm$, die auf der Oberflächeneinheit des Metalls adsorbiert sind.

Im einfachsten Falle sehr kleiner Oberflächenkonzentrationen sind diese Zahlen mit den Volumenkonzentrationen der Ionen in der Lösung unmittelbar an der Metalloberfläche (jedoch außerhalb des Wirkungsbereiches der Adsorptionskräfte) durch die Relationen

$$n_+ = \frac{n'_+}{\delta'_+} e^{-\frac{U_+}{kT}}, \quad n_- = \frac{n'_-}{\delta'_-} e^{-\frac{U_-}{kT}} \tag{27}$$

verknüpft, wobei $\delta'_\pm$ die effektive Dicke der entsprechenden Adsorptionsschicht und $U_\pm$ die Adsorptionsenergie der Ionen ist. Die Größen $\delta'_\pm$ sind

von der Größenordnung 10^{-8} cm und können mit Hilfe der Formel

$$\delta'_{\pm} = \sqrt{\frac{2\pi k T}{f'_{\pm}}} \tag{27a}$$

durch den Koeffizienten f' der quasielastischen Kraft, die die adsorbierten Ionen in der Nähe ihrer Gleichgewichtslage hält, ausgedrückt werden (siehe Kapitel I, § 1).

Setzen wir in (27) die Werte (26) für $x = 0$, d. h. mit $\varphi = \varphi_0$, ein, so erhalten wir

$$n'_+ = n_0 \delta'_+ \, e^{\frac{U_+ - e\varphi_0}{kT}}, \quad n'_- = n_0 \delta'_- \, e^{\frac{U_- + e\varphi_0}{kT}}. \tag{28}$$

Die auf der Oberflächeneinheit des Metalls adsorbierte Ladung $Q = e(n'_+ - n'_-)$ muß durch die Volumenladung kompensiert werden, die in einer unendlich langen Lösungssäule mit der Grundfläche 1 verteilt ist. Wir erhalten somit die Neutralitätsbedingung in folgender Form

$$e(n'_+ - n'_-) = -\int_0^\infty \varrho \, dx,$$

d. h., wegen (25):

$$e(n'_+ - n'_-) = -\varrho_0 \delta$$

oder, da gemäß (26b)

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\varepsilon}{4\pi\delta^2} \varphi$$

gilt,

$$e(n'_+ - n'_-) = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \varphi_0. \tag{28a}$$

Diese Gleichung kann man als Ausdruck der Tatsache betrachten, daß die Kapazität C der diffusen Doppelschicht pro Flächeneinheit gleich $\frac{\varepsilon}{4\pi\delta}$ ist, d. h. gleich der spezifischen Kapazität eines ebenen Kondensators der Dicke δ ist, der von einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε ausgefüllt wird.

Die Gleichung (28a) bestimmt zusammen mit der Gleichung (28) auch das Potential φ_0. Infolge der vorausgesetzten Kleinheit von $e \cdot \varphi_0$ gegen kT kann man hierbei $e^{\pm\frac{e\varphi_0}{kT}}$ durch $1 \pm \frac{e\varphi_0}{kT}$ ersetzen, woraus für $\delta'_+ \approx \delta'_- \approx \delta$ folgt:

$$e n_0 \delta' \left[e^{\frac{U_+}{kT}} - e^{\frac{U_-}{kT}} - \left(e^{\frac{U_+}{kT}} + e^{\frac{U_-}{kT}} \right) \frac{e\varphi_0}{kT} \right] = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \varphi_0 = \frac{\varepsilon k T}{4\pi\delta e} \frac{e\varphi_0}{kT},$$

d. h. zusammen mit (25a):

$$\frac{e\varphi_0}{kT} = \frac{e^{\frac{U_+}{kT}} - e^{\frac{U_-}{kT}}}{\frac{2\delta}{\delta'} + e^{\frac{U_+}{kT}} + e^{\frac{U_-}{kT}}}$$

oder schließlich

$$\frac{e\varphi_0}{kT} = \frac{\mathfrak{Sin}\,\frac{U_+ - U_-}{2kT}}{\frac{\delta}{\delta'}\,e^{-\frac{U_+ + U_-}{2kT}} + \mathfrak{Cof}\,\frac{U_+ - U_-}{2kT}}\,.^{1)} \tag{28b}$$

Bei großen Werten der Adsorptionsenergien U_+ und U_- geht dieser Ausdruck in $\mathfrak{Tg}\,\frac{U_+ - U_-}{2kT}$ über.

Die dargelegte Theorie kann leicht für den Fall formuliert werden, daß $e \cdot \varphi_0$ nicht klein gegen kT ist, und derart verallgemeinert werden, daß die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander und auch mit einer etwa vorhandenen adsorbierten Schicht mit Dipolcharakter berücksichtigt wird.

Wir wollen jedoch nicht bei diesen Einzelheiten verweilen, sondern jetzt ganz kurz die Frage betrachten, wie die diffuse Schicht die Oberflächenspannung an der Grenze Metall — Flüssigkeit beeinflußt.

Auf den ersten Blick könnte es so aussehen, als ob ihre Existenz die Oberflächenenergie und damit auch die Oberflächenspannung um einen Betrag vergrößert, der gleich der elektrischen Energie pro Einheit der Oberflächenschicht $w = \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \cdot dx$ ist. In Wirklichkeit verhalten sich die Dinge jedoch gerade umgekehrt, d. h. die Oberflächenspannung wird unter dem Einfluß der elektrischen Doppelschicht verkleinert, und zwar um eine Größe, die doppelt so groß ist wie die eben genannte.

Diese Tatsache ist wie folgt zu erklären: Die Bildung der elektrischen Schicht auf der Oberfläche Metall — Elektrolyt stellt einen Prozeß dar, der spontan infolge der Verschiedenheit der Adsorptionskräfte, die auf die positiven und die negativen Ionen einwirken, abläuft. In dieser Beziehung sind die Adsorptionskräfte einer äußeren elektromotorischen Kraft φ_0 äquivalent, die an die Belegungen des Kondensators mit der Kapazität C (pro Flächeneinheit) gelegt ist. Die Arbeit, die diese Kraft beim Übergang der Ladung Q leistet, ist gleich $\varphi_0 \cdot Q = C\varphi_0^2$. Andererseits wird beim Laden des Kondensators die Arbeit

$$\int\limits_0^{Q_0} \varphi\, dQ = \int\limits_0^{\varphi_0} C\varphi\, d\varphi = \frac{1}{2}\, C\varphi_0^2$$

---

[1]) Im russischen Original steht fälschlich:

$$\frac{e\varphi_0}{kT} = \frac{\mathfrak{Sin}\,\frac{U_+ - U_-}{kT}}{\frac{\delta}{\delta'}\,e^{\frac{U_+ - U_-}{kT}} + \mathfrak{Cof}\,\frac{U_+ - U_-}{kT}}$$ (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

gegen die hierbei entstehenden elektrischen Kräfte geleistet. Diese Arbeit ist nämlich gleich der elektrischen Energie des Kondensators. Somit setzt sich die Gesamtänderung der freien Energie der Oberflächeneinheit algebraisch aus einer Verringerung um $C \cdot \varphi_0^2$ (die Arbeit der von der Adsorption herrührenden elektromotorischen Kraft) und aus einer Vergrößerung um $\frac{1}{2} C\varphi_0^2$ (die Arbeit, die gegen die elektrischen Kräfte geleistet wird) zusammen. Hieraus folgt, daß als Änderung der Oberflächenspannung eine Verringerung derselben um $\frac{1}{2} C\varphi_0^2$ auftritt, d. h. es ist[1])

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{1}{2} C\varphi_0^2 \tag{29}$$

Eine anschaulichere Erklärung der Verkleinerung der Oberflächenspannung unter dem Einfluß der elektrischen Doppelschicht besteht darin, daß die durch das Vorhandensein der elektrischen Ladungen verursachten Kräfte zu einem Druck in der zu den Kraftlinien senkrechten Richtung und zu einem Zug parallel zu diesen Linien führen.

Diese elektromechanischen Spannungen sind (pro Flächeneinheit) gleich der elektrischen Energiedichte $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$. Die hierdurch hervorgerufene Änderung der Oberflächenspannung wird durch die Formel

$$\Delta\sigma = \int_0^\infty (K_{yy} - K_{xx})\, dx$$

ausgedrückt, oder, da

$$K_{xx} = -K_{yy} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$$

ist, durch

$$\Delta\sigma = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \int_0^\infty E^2\, dx.$$

Setzen wir hier $E = -\partial\varphi/\partial x$, so erhalten wir gemäß (26b)

$$-\Delta\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta^2} \int_0^\infty \varphi^2\, dx = \frac{\varepsilon\varphi_0^2}{8\pi\delta} = \frac{1}{2} C\varphi_0^2$$

in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden. Wir bemerken noch, daß wir bei Berücksichtigung allein des Querschubes einen um den Faktor Zwei kleineren Wert für $-\Delta\sigma$ erhalten würden. Es ist ferner hervorzuheben, daß

---

[1]) Analog verhalten sich die Dinge bei der Polarisation eines Moleküls, das kein konstantes elektrisches Moment hat, in einem äußeren elektrischen Felde E. Induziert das letztere ein Moment $p = \alpha E$, so wird die potentielle Energie des Moleküls bezüglich der Quellen des Feldes um pE verkleinert, und die Eigenenergie wächst um $\frac{1}{2} pE$.

der Einfluß dieses Schubes auf die Oberflächenspannung mit dem Effekt des zusätzlichen osmotischen Druckes der Ionen in der Querrichtung übereinstimmt, der durch ihren Konzentrationsüberschuß in der Nähe der Grenze des Elektrolyten gegen das Metall verursacht wird.

Entwickeln wir die Exponentialfunktionen in den Ausdrücken (26) in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{e\varphi}{kT}$ bis zu Gliedern zweiter Ordnung einschließlich, so erhalten wir

$$\Delta n = n_+ + n_- - 2n_0 = n_0 \left(\frac{e\varphi}{kT}\right)^2,$$

was einem zusätzlichen osmotischen Druck

$$\Delta p = \Delta n\, kT = \frac{n_0 e^2 \varphi^2}{kT}$$

und folglich einem Oberflächendruck

$$p' = \int_0^\infty \Delta p\, dx = \frac{n_0 e^2 \varphi_0^2}{2kT}\,\delta = \frac{\varepsilon \varphi_0{}^2}{16\pi\delta} = \frac{1}{4}\, C\varphi_0^2$$

entspricht.

Da der osmotische Druck isotrop ist, wird sein Einfluß in der Querrichtung durch den Einfluß in der Längsrichtung ausgeglichen, so daß im Endergebnis sein vergrößerter Wert in der Nähe der Trennfläche keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung der letzteren zeigt.

Die Tatsache, daß die Größe $f = \frac{1}{2}\, C\varphi_0^2$, die die durch die elektrische Ladung $Q = C\varphi_0$ der Oberfläche erzeugte f r e i e E n e r g i e darstellt, doppelt so groß ist wie die elektrische Energie $w = \int_0^\infty \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \cdot dx$, stimmt völlig mit der thermodynamischen Beziehung $w = f - T \cdot (\partial f / \partial T)_{Q = \text{const}}$ zwischen der Gesamtenergie und der freien Energie überein, wenn wir die Temperaturabhängigkeit der letzteren bei konstantem Wert der elektrischen Ladung Q berücksichtigen. Da δ proportional zu $\sqrt{T}$ [gemäß (25a)] und $C = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}$ proportional zu $1/\sqrt{T}$ ist, sehen wir, daß die Temperaturabhängigkeit von f bei $Q = \text{const}$ auf eine Proportionalität dieser Größe zur Quadratwurzel aus der Temperatur hinausläuft ($f = \frac{1}{2}\, C\varphi_0^2 = \frac{Q^2}{2C}$, proportional zu $\sqrt{T}$). Wir erhalten somit, indem wir $f = A \cdot \sqrt{T}$ setzen,

$$w = A\sqrt{T} - \frac{T}{2}\frac{A}{\sqrt{T}} = \frac{1}{2} A\sqrt{T} = \frac{1}{2} f.$$

Legen wir an den durch das Metall und den Elektrolyten gebildeten Kreis eine äußere Potentialdifferenz V an, so ist im Ausdruck (29) φ_0 durch die

Summe $\varphi_0 + V$ zu ersetzen, so daß die Änderung der Oberflächenspannung gleich

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{1}{2} C (\varphi_0 + V)^2 \qquad (29\,a)$$

wird.

Hieraus ist ersichtlich, daß, wenn V das entgegengesetzte Vorzeichen von φ_0 hat, die Oberflächenspannung zunächst nach einem parabolischen Gesetz wächst, wenn V von Null an zunimmt, um bei $V = \varphi_0$, d. h. beim Verschwinden der Doppelschicht, den maximalen Wert $\sigma = \sigma_0$ anzunehmen. Nimmt V weiterhin zu, so fällt σ wieder, da nun eine Doppelschicht mit einer Ladung entgegengesetzten Vorzeichens entsteht. Dieser Charakter der elektrokapillaren Kurve stimmt völlig mit den experimentellen Ergebnissen überein. Er illustriert im übrigen die Tatsache, daß der Mechanismus der Entstehung der diffusen Doppelschicht keinerlei Bedeutung für die Größe der von ihr erzeugten Oberflächenspannung hat.

Im Jahre 1917 entwickelte ich eine Theorie der Oberflächenspannung und des Oberflächenpotentialsprunges (Kontaktpotentials) reiner Metalle, die auf die Vorstellung gegründet ist, daß die Oberfläche eines jeden Metalles (und auch jedes anderen Körpers) von einer elektrischen Doppelschicht atomarer Dicke bedeckt ist, deren äußere Belegung durch die Elektronen (infolge ihrer peripheren Anordnung in den Atomen relativ zu den positiven Kernen) und deren innere durch die nichtkompensierte Ladung der positiven Kerne der Atome der Oberflächenschicht gebildet wird[1]).

Die Ladung Q dieses natürlichen „Oberflächenkondensators" ist (pro Flächeneinheit) größenordnungsmäßig gleich $zen' \approx ze/r^2$, wobei e die Elektronenladung, z die Valenz der Atome (d. h. die Anzahl der äußeren Elektronen pro Atom) und $n' \approx 1/r^2$ die Anzahl der Atome pro Oberflächeneinheit ist (r ist der Abstand zwischen benachbarten Atomen). Das elektrische Feld im Inneren des Kondensators ist $E \approx 4\pi \cdot Q$. Somit vergrößert sich das Potential beim Übergang aus dem Vakuum in das Metall durch die dieses bedeckende Doppelschicht sprunghaft um $\varphi_0 \approx E r = 4\pi \cdot Q r$, d. h. um

$$\varphi_0 \approx \frac{ze}{r}. \qquad (30)$$

Die Kapazität pro Flächeneinheit der Doppelschicht ist $C = \frac{1}{4\pi r}$, ihre Energie ist

$$w \approx \frac{z^2 e^2}{8\pi r^3} \approx \frac{z^2 e^2 n}{8\pi}, \qquad (30\,a)$$

wobei $n \approx 1/r^3$ die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit des Metalls ist.

Der durch Formel (30) definierte Potentialsprung ist von der Größenordnung einiger Volt und die Energie w von der Größenordnung einiger Hundert erg/cm². Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen bei ihrer gegenseitigen Berührung wurde von mir gleich der Differenz der Werte der

[1]) Siehe J. I. FRENKEL, Phil. Mag. **33**, 297, 1917. Diese Theorie wurde 1928 von mir unter Berücksichtigung der Entwicklung der Quantenmechanik und -statistik vervollkommnet; vgl. J. I. FRENKEL, Zs. f. Phys. **51**, 232, 1928.

„inneren Potentiale“ φ_0 dieser Metalle gesetzt und die Oberflächenenergie (30a) mit ihrer Oberflächenspannung (ohne Korrektur für die Temperaturabhängigkeit) identifiziert. Die hierbei für w erhaltenen Werte besitzen die richtige Größenordnung.

Diese Theorie steht im Widerspruch zu der oben dargelegten Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen, da die Oberflächenspannung des reinen Metalls σ_0 in dieser Theorie gleich der elektrischen Energie der Oberflächendoppelschicht gesetzt wird, während das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht auf der Grenzfläche Metall — Lösung die Oberflächenspannung um die gleiche Größe verkleinert. Dies ist tatsächlich nur ein scheinbarer Widerspruch. Bei den elektrokapillaren Erscheinungen handelt es sich um eine Trennung der freien Ladungen (Ionen) unter dem Einfluß äußerer elektromotorischer Kräfte nichtelektrischen Charakters (beispielsweise Adsorptionskräfte), die nur elektrischen Kräften gleichgesetzt werden, womit, wie wir sahen, die resultierende Verkleinerung der Oberflächenenergie um $\frac{1}{2}\, C\varphi_0^2$ zusammenhängt. Bei der natürlichen elektrischen Doppelschicht auf einer Metalloberfläche stellt die räumliche Verteilung der elektrischen Ladungen die primäre Erscheinung dar, die von der Bewegung der Elektronen um die positiven Kerne (oder in der Nähe derselben) herrührt und die mit dem Energiezuwachs der Oberflächenatome durch das Fehlen von Nachbarn, die die genannten Ladungen kompensieren könnten, zusammenhängt[1]).

Wie A. G. Samoilowitsch unlängst zeigte, kann man die Theorie der Oberflächenspannung von Metallen nach dem gleichen Schema aufbauen, wie die Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen, wenn man die Elektronen im Metall im gleichen Sinne als frei behandelt, wie die Ionen in einer elektrolytischen Lösung. Hierbei liefert das elektrische Feld in der Oberflächenschicht des Metalls eine negative Oberflächenspannung $-2w$, die jedoch vollauf kompensiert wird durch die Anisotropie des Druckes im Elektronengas, die mit der Änderung seiner Konzentration in der zur Metalloberfläche senkrechten Richtung zusammenhängt (und durch die Weizsäckersche Formel bestimmt wird, die der entsprechenden Formel der van der Waalsschen Theorie analog ist).

VII. KINETIK DER PHASENUMWANDLUNGEN

§ 1. Die thermodynamische und kinetische Theorie der Kondensation von übersättigtem Dampf

Die Oberflächenerscheinungen spielen eine wesentliche Rolle in den mit Phasenumwandlungen, d. h. mit Übergängen aus einem Aggregatzustand in

---

[1]) Diese Überlegungen wurden von mir im weiteren der elektrischen Theorie der Bindungskräfte in Metallkörpern zugrunde gelegt; siehe J. I. Frenkel, Zs. f. Phys. **29**, 214, 1924.

einen anderen, zusammenhängenden Prozessen. Zu diesen gehören vor allem die Übergänge aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen (Kondensation von Dampf) und umgekehrt (Verdampfung oder Sieden einer Flüssigkeit), ferner die Übergänge aus dem flüssigen Zustand in den festen (Kristallisation) und umgekehrt (Schmelzen) und schließlich die Lösung irgendeines festen oder flüssigen Stoffes in einem flüssigen Medium und das „Ausfällen" desselben aus der Lösung — das „Abscheiden" in Form von Kristallen oder flüssigen Tropfen, die schließlich zu einer dichten Masse zusammenfließen.

In der gewöhnlichen thermodynamischen Theorie der Phasenumwandlungen wird nicht der zeitliche Verlauf dieser Umwandlungen betrachtet, sondern man untersucht lediglich das „Gleichgewicht" zwischen der ursprünglichen und der neuen Phase unter der Voraussetzung, daß die letztere vollständig zur Entwicklung gelangt sei und daß die Trennfläche zwischen den beiden Phasen eben sei. Hierbei versteht man unter der Übergangstemperatur bei gegebenem Druck nicht die Temperatur, bei der der Übergang tatsächlich beginnt, sondern die, bei der er aufhört, d. h. bei der beide Phasen unbegrenzt lange miteinander im Gleichgewicht bleiben können.

Es ist klar, daß ein Wachsen der neugebildeten Phase, nachdem sie entstanden ist und eine hinreichende Entwicklung erreichte, auf Kosten der Ausgangsphase mit endlicher Geschwindigkeit nur bei einer gewissen Abweichung von den Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Phasen möglich ist. Diese Abweichung kann übrigens winzig klein sein. Sehr viel größer sind die Abweichungen, bei denen das Entstehen und die Anfangsentwicklung der neuen Phase mit einer für ihre Bildung hinreichenden Geschwindigkeit möglich ist. Hierbei befindet sich die Ausgangsphase A in einem Zustand, der aus den Betrachtungen der gewöhnlichen thermodynamischen Behandlung als „thermodynamisch nicht im Gleichgewicht" ausgeschlossen ist. Er kann jedoch faktisch während eines mehr oder weniger langen Zeitintervalles beibehalten werden, wenn die Entstehungsgeschwindigkeit der neuen Phase B hinreichend klein ist.

Solche Zustände nennt man „metastabil". Beispielen hierfür begegnen wir im Falle des übersättigten, d. h. unterkühlten oder „überkomprimierten" Dampfes, im Falle einer überhitzten Flüssigkeit (die nicht zu sieden beginnt, obwohl der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem äußeren Druck ist), ferner im Falle einer unterkühlten Flüssigkeit, die sogar einen praktisch völlig stabilen, festen amorphen Körper bilden kann, im Falle einer übersättigten Lösung irgendeines Stoffes in einem flüssigen Medium usw.

Die Entstehung der neuen Phase B in der metastabilen Phase A geht in Form von „Keimen" vor sich, die in der Regel als kleine Flüssigkeitströpfchen, Dampfbläschen oder als kleine Kriställchen betrachtet werden, d. h. allgemein als Teilchenkomplexe, die sich von gewöhnlichen makroskopischen Körpern in dem der Phase B entsprechenden Aggregatzustand nur durch ihre kleinen Abmessungen unterscheiden. Diese Ansicht ist, wie wir unten sehen werden, nicht als richtig anzuerkennen, schon deshalb nicht, weil sie das Problem der Entstehung der neuen Phase nicht löst, sondern nur von Elementen großer Abmessungen auf solche sehr kleiner Abmessungen verschiebt.

Jedoch besitzt auch dieser Schritt wesentliche Bedeutung, da bei kleinen Abmessungen des „Keimes" das Verhältnis seiner Oberfläche zum Volumen gegenüber den gewöhnlichen makroskopischen Körpern außerordentlich groß ist. Dementsprechend wächst bei solchen Keimen der Einfluß der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung bei einer Abschätzung der Gesamtenergie und der freien Energie des von ihnen gebildeten Systems außerordentlich an.

Bei Berücksichtigung der freien Energie der Keime B gegenüber dem Medium A, in dem sie sich ähnlich fremden, kolloidalen Teilchen befinden, kann man den Begriff des thermodynamischen Gleichgewichtes zweier Phasen A und B so erweitern, daß sich B-Keime gegebener Abmessungen und Formen mit dem Medium A im Gleichgewicht befinden bei metastabilem Zustand des letzteren, d. h. bei Instabilität desselben gegenüber einer bereits gebildeten Phase B, die von ihm durch eine ebene Oberfläche getrennt ist.

Diese Frage wurde zuerst von J. J. THOMSON für den Fall der Kondensation von übersättigtem Dampf behandelt. THOMSON zeigte, daß der Druck von Dampf, der bei einer gegebenen Temperatur T mit einem Flüssigkeitströpfchen im Gleichgewicht steht, um so größer ist, je kleiner der Radius r dieses Tröpfchens ist.

Somit kann Dampf, der im üblichen Sinne dieses Wortes, d. h. gegenüber einem „Tröpfchen" von unendlich großem Radius, übersättigt ist, gegenüber einem Tröpfchen von hinreichend kleinem Radius „ungesättigt" sein.

Ist der Tröpfchenradius nicht zu klein, so kann man die freie Energie der Oberfläche des Tropfens in Form des Produktes seiner Oberfläche $4\pi r^2$ mit der gewöhnlichen Oberflächenspannung σ, die für $r = \infty$ (bei der gegebenen Dampfspannung) gilt, darstellen. Das vollständige thermodynamische Potential des gesamten Systems Dampf (A) — Flüssigkeitstropfen (B) ist hierbei gleich

$$\Phi = N_A \varphi_A + N_B \varphi_B + 4\pi r^2 \sigma. \tag{1}$$

Dabei sind N_A und N_B die Anzahl der Teilchen in den Phasen A und B, φ_A und φ_B die auf ein Teilchen der entsprechenden Phase (ohne Berücksichtigung der Oberflächeneffekte, d. h. für $r \to \infty$) bezogenen Potentiale bei der gegebenen Temperatur T und einem äußeren Druck p, der dem Dampfdruck gleich ist. (Wir bemerken hierzu, daß der Druck p' im Inneren des Tropfens um den Betrag $2\sigma/r$ größer als p ist.)

Das thermodynamische Gleichgewicht des betrachteten Systems wird durch die Bedingung $d\Phi = 0$ für $N_A + N_B = \text{const}$ bestimmt, was auf die Gleichung

$$\varphi_B - \varphi_A + 4\pi\sigma \frac{dr^2}{dN_B} = 0$$

führt.

Bezeichnen wir das einem Flüssigkeitsmolekül zukommende Volumen mit v_B und setzen wir $N_B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{r^3}{v_B}$, so erhalten wir

$$\varphi_B - \varphi_A + \frac{2\sigma}{r} v_B = 0. \tag{1a}$$

Im Grenzfall $r = \infty$ geht diese Gleichung in die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung $\varphi_B = \varphi_A$ über. Ist letztere Gleichung bei der gegebenen Temperatur T für einen bestimmten Druck p_∞ erfüllt, so ist die Gleichung (1 a) bei einem von p_∞ verschiedenen Druck p erfüllt, der vom Tropfenradius r abhängt. Differenzieren wir Gleichung (1 a) bei $T = \text{const}$ und berücksichtigen wir, daß in diesem Falle $d\varphi_A = v_A \cdot dp$ und $d\varphi_B = v_B \cdot dp$ ist, so erhalten wir

$$(v_A - v_B)\, dp = 2\,\sigma v_B\, d\left(\frac{1}{r}\right).$$

Vernachlässigen wir das Molekülvolumen v_B der Flüssigkeit gegenüber dem Molekülvolumen v_A des Dampfes und behandeln wir den Dampf als ideales Gas, indem wir $v_A = kT/p$ setzen, so nimmt diese Gleichung die Form

$$kT d\,(\ln p) = 2\,\sigma v_B\, d\left(\frac{1}{r}\right),$$

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\,\sigma v_B}{rkT} \tag{2}$$

an.

Wir bemerken noch, daß man dieses Ergebnis auch erhalten kann, wenn man nicht die freie Energie der Oberfläche in den Ausdruck für das Potential Φ des Systems (A, B) einführt, sondern die Tatsache berücksichtigt, daß der Druck p' im Inneren des Tropfens gleich $p + 2\sigma/r$ ist. Denn setzen wir $\Phi = N_A \cdot \varphi_A(T, p) + N_B \cdot \varphi_B(T, p')$, so erhalten wir aus der Gleichgewichtsbedingung $d\Phi = 0$:

$$\varphi_A(p) = \varphi_B\left(p + \frac{2\sigma}{r}\right) = \varphi_B(p) + \frac{\partial \varphi_B}{\partial p}\,\frac{2\sigma}{r},$$

d. h.

$$\varphi_A(p) = \varphi_B(p) + v_B\,\frac{2\sigma}{r},$$

was mit (1 a) übereinstimmt.

Die Erhöhung des Dampfdruckes an einem Flüssigkeitströpfchen stellt vom molekular-kinetischen Standpunkt aus eine unmittelbare Folge der Verringerung der Verdampfungsenergie dar, die von der Vergrößerung des Einflusses der Oberflächenenergie des Tropfens bei einer Verkleinerung seiner Abmessungen herrührt.

Wäre es möglich, die Oberflächenenergie des Tropfens nicht zu berücksichtigen, so wäre die Verdampfungsenergie des Tropfens gleich $U_\infty \cdot N_B$, wobei U_∞ die Verdampfungsenergie pro Teilchen ist, die nach LANGMUIR gleich $w_B q_B$ ist. Da der Flüssigkeitstropfen jedoch bis zur Verdampfung noch die Oberflächenenergie $w_B 4\pi \cdot r^2$ besitzt, ist die zur Verdampfung notwendige Gesamtenergie um diesen Betrag kleiner, d. h. gleich

$$N_B U_\infty - w_B\, 4\,\pi r^2.$$

Die zur Verdampfung eines Moleküls erforderliche Energie U_N erhält man, wenn ihre Zahl zu Anfang $N_B = N$ ist, durch Differentiation dieses Aus-

druckes nach N; somit ist

$$U_N = U_\infty - 4\pi w \frac{d}{dN}(r)^2$$

oder, da $\frac{4\pi}{3} r^3 = v_B \cdot N$ ist,

$$U_N = U_\infty - \frac{2w}{r} v_B. \tag{3}$$

Nach dem BOLTZMANNschen Gesetz ist der Dampfdruck an einem Tropfen, der aus N Teilchen besteht, proportional zu $e^{-\frac{U_N}{kT}}$. Es gilt folglich

$$\frac{p_N}{p_\infty} = e^{-\frac{U_N - U_\infty}{kT}} = e^{\frac{2 w v_B}{r k T}}. \tag{3a}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der THOMSONschen Formel nur dadurch, daß die Oberflächenspannung σ durch die Oberflächenenergie w ersetzt ist. Bei sehr kleinen Werten von r ist diese Substitution vollauf berechtigt; bei großen Radien spielt sie praktisch keine Rolle.

Es ist zu berücksichtigen, daß r nicht kleiner als der mittlere Abstand zwischen benachbarten Flüssigkeitsmolekülen werden kann. Diesem extrem kleinen Wert von r entspricht ein Keimtropfen, der insgesamt nur aus wenigen Molekülen besteht. Es ist klar, daß die vorstehende makroskopische Theorie auf solche kleinen Tropfen nicht exakt angewendet werden kann. Ihre Benutzung erlaubt jedoch, den Grenzwert des „Übersättigungsgrades", d. h. den maximal möglichen Wert von p_N/p_∞ abzuschätzen. Setzen wir $N \approx 8$ und $N v_B \approx 4 r^3$, so erhalten wir

$$\ln \frac{p_{\max}}{p_\infty} \approx \frac{8 w r^2}{NkT}.$$

Für $w \approx 100$ erg/cm², $r \approx 4 \cdot 10^{-8}$ cm und $T \approx 300°$ gibt dies annähernd $\ln \frac{p_{\max}}{p_\infty} = 4$, d. h. es ist $p_{\max} \approx 100 p_\infty$.

Bei einem so hohen Übersättigungsgrad sind zufällig entstehende „Keimtröpfchen", die nur aus wenigen Molekülen bestehen, bereits lebensfähig, d. h. sie können sich bei Vorhandensein von Dampf, der ihnen gegenüber gesättigt ist, nicht nur aufrecht erhalten, sondern sie wachsen sogar schnell durch Kondensation des Dampfes.

Die vorstehenden Überlegungen können mit unbedeutenden Änderungen auch auf den umgekehrten Prozeß des Siedens einer überhitzten Flüssigkeit angewendet werden, d. h. einer Flüssigkeit, die einem äußerem Druck unterworfen ist, der kleiner ist als ihr Sättigungsdampfdruck bei der betrachteten Temperatur T. Von besonderem Interesse ist der Fall negativer Drucke $p < 0$, die die Flüssigkeit zu „zerreißen" bestrebt sind. Gegen einen solchen Druck ist die Flüssigkeit bei jeder Temperatur instabil oder richtiger: metastabil.

Man kann sich vorstellen (was, wie wir unten sehen werden, der Wirklichkeit nicht ganz entspricht), daß das Zerreißen der Flüssigkeit durch Entstehung von embryonalen Gasbläschen erfolgt, die dann schnell zu makroskopischer Größe anwachsen. Wir müssen also die Beziehung zwischen dem Radius r des Bläschens und dem Dampfdruck p_r in dem Bläschen untersuchen, der dem Gleichgewicht des Bläschens mit der umgebenden Flüssigkeit in dem Fall entspricht, daß die letztere unter einem äußeren Druck p steht.

Die Bedingungen des mechanischen Gleichgewichtes führt auf dieselbe Gleichung

$$p_r = p + \frac{2\sigma}{r}$$

wie im Falle des Gleichgewichtes zwischen einem embryonalen Flüssigkeitstropfen und dem Dampf. Die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen wird in beiden Fällen durch dieselbe Gleichung (1a) ausgedrückt, wenn man hier den Index B auf das Bläschen und den Index A auf die umgebende Flüssigkeit bezieht und nicht umgekehrt, wie wir es oben taten. Hierbei ist in beiden Fällen unter dem äußeren Druck p der Druck der Außenphase, d. h. im betrachteten Falle der der Flüssigkeit und nicht der des Dampfes, zu verstehen. Betrachten wir die Differenz $p - p_\infty$ als kleine Größe und ziehen wir von der Gleichung (1a) die Gleichung $\varphi_B(p_\infty) - \varphi_A(p_\infty) = 0$ ab, in die jene für $r = \infty$ übergeht, so erhalten wir

$$(v_B - v_A)(p - p_\infty) + \frac{2\sigma}{r} v_B = 0,$$

d. h.

$$p_\infty - p = \frac{v_B}{v_B - v_A}\,\frac{2\sigma}{r} \tag{4}$$

oder, da v_A klein ist gegen v_B,

$$p_\infty - p = \frac{2\sigma}{r}.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit der Beziehung $p_r = p + 2\sigma/r$, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß $p_r = p_\infty$ ist, d. h. daß der Gasdruck im Bläschen nicht von seinem Radius abhängt. Diese Folgerung ist jedoch falsch. Setzen wir den Ausdruck $p_r = p + 2\sigma/r$ in die exakte Gleichung (4) ein, so erhalten wir für den Dampfdruck im Bläschen die folgende Formel

$$p_\infty - p_r = \frac{v_A}{v_B - v_A}\,\frac{2\sigma}{r} \approx \frac{v_A}{v_B}\,\frac{2\sigma}{r}. \tag{4a}$$

Die gleichen Ergebnisse können wir aus Gleichgewichtsbedingungen der Form $\varphi_A(p_A) = \varphi_B(p_B)$, d. h. aus $\varphi_A(p) = \varphi_B(p + 2\sigma/r)$, erhalten, wenn wir hiervon die Gleichung $\varphi_A(p_\infty) = \varphi_B(p_\infty)$ abziehen. Gehen wir von der Gleichung $\varphi_A(p) = \varphi_B(p_r)$ zu der Differentialbeziehung $v_A(p) \cdot dp = v_B(p_r) \cdot dp_r$ über und setzen wir in dieser $v_A = \mathrm{const}$ und

$v_B(p_r) = kT/p_r$, so erhalten wir durch Integration

$$\ln \frac{p_\infty}{p_r} = \frac{2\sigma v_A}{rkT}. \tag{4b}$$

Diese Formel ist der Gleichung (2) für den Dampfdruck an einem Wassertropfen völlig analog. Sie kann auch in analoger Weise abgeleitet werden, indem man von der Änderung der Verdampfungsenergie der Flüssigkeit bei einer Krümmung ihrer Oberfläche ausgeht.

Das Gleichgewicht zwischen den Phasen A und B ist, wie leicht zu erkennen ist, instabil. Wir setzen beispielsweise voraus, daß sich der Flüssigkeitstropfen bei einem Wert $r = r^*$ des Radius, der durch Gleichung (2) bestimmt wird, mit dem Dampf im Gleichgewicht befindet. In diesem Falle wird der Dampfdruck des Tropfens bei einer geringen Verkleinerung seiner Abmessungen größer als der Druck des umgebenden Dampfes, was eine weitere, immer schnellere Verdampfung verursacht. Bei einer geringen Vergrößerung des Radius des Tropfens wird andererseits sein Dampfdruck kleiner als der Dampfdruck im umgebenden Medium, und der Tropfen wächst weiter durch Kondensation dieses Dampfes. Völlig analog ist die Lage bei einer Abweichung des Radius eines Dampfbläschens vom Gleichgewichtswert

$$r^* = \frac{2\sigma}{p_\infty - p}.$$

Die fortschreitende Ausdehnung des Gasbläschens bei $r > r^*$ bedeutet ein Zerreißen der Flüssigkeit. Ein solches Zerreißen nennt man „Kavitation“ oder „Aufsieden“. Die Bedingung, durch die der Siedepunkt einer Flüssigkeit bestimmt ist, wird in der Regel durch die Gleichung $p = p_\infty$ ausgedrückt. Tatsächlich drückt diese Gleichung die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen Dampf und Flüssigkeit bei $r = \infty$ aus. Damit der Siedevorgang bei einer gegebenen Temperatur einsetzen kann, muß der Flüssigkeitsdruck kleiner als p_∞ sein. Setzt man den kleinsten Wert r^*, der der Entstehung eines Dampfbläschens (d. h. einem Zerreißen der Flüssigkeit) entspricht, gleich dem mittleren Abstand zwischen benachbarten Molekülen δ und setzt man $\delta = 10^{-8}$ cm sowie $\sigma = 100$ dyn/cm, so erhält man $p_\infty - p \approx 10^{10}$ dyn/cm$^2 = 10^4$ kg/cm^2. Dies bedeutet, daß bei mäßigen Temperaturen, für die p_∞ relativ klein ist, die Flüssigkeit durch Anwendung eines negativen Druckes der Größenordnung 10000 at zerrissen werden kann. Dieses Ergebnis erhielten wir bereits oben aus etwas anderen Überlegungen (Kapitel VI, § 5).

Der Siedeprozeß (oder Kavitationsprozeß) wird in der Regel im Zusammenhang mit einer Änderung der Temperatur bei gegebenem äußeren Druck p betrachtet. Unter diesen Bedingungen können die vorstehenden Ergebnisse etwas anders formuliert werden, nämlich folgendermaßen: Die Temperatur, bei der die Flüssigkeit zu sieden beginnt, muß oberhalb derjenigen liegen, die durch die Bedingung $p = p_\infty$ bestimmt wird. Beim Vorhandensein eines Keimbläschens mit dem Radius r wird die Temperatur des „Aufsiedens“ (d. h. des Siedebeginns) die Temperatur T_∞ um einen Betrag über-

steigen, der einem Überschuß der Größe p_∞ gegenüber p um den Wert des Kapillardruckes $2\sigma/r$ entspricht. Ist der letztere klein, so kann die Differenz $T - T_\infty$ mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_B - v_A)}$$

berechnet werden (wobei λ die latente Verdampfungswärme, bezogen auf ein Molekül, ist), in der dp durch $2\sigma/r$ und dT durch $T - T_\infty$ zu ersetzen ist. Dies liefert

$$T - T_\infty = \frac{T(v_B - v_A)}{\lambda} \frac{2\sigma}{r} \approx \frac{T_\infty v_B}{\lambda} \frac{2\sigma}{r}$$

oder, da $v_A \approx kT/p$ ist,

$$T - T_\infty = \frac{2\sigma k T_\infty^2}{p\lambda r}. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck kann auf direkterem Wege aus der Gleichung (1a) erhalten werden, wenn man in dieser den äußeren Druck p als gegeben betrachtet und die Temperatur T als von dem Gleichgewichtswert T_∞, der der Bedingung $r = \infty$, d. h. $\varphi_A(p, T_\infty) = \varphi_B(p, T_\infty)$, entspricht, etwas verschieden annimmt. Ziehen wir die letztere Gleichung von der Gleichung (1a) ab und betrachten die Differenz $T - T_\infty$ als klein, so erhalten wir unter Benutzung der Beziehung $d\varphi/dT = -s$ (wobei s die auf ein Molekül der entsprechenden Phase entfallende Entropie ist):

$$(s_B - s_A)(T - T_\infty) = \frac{2\sigma v_B}{r},$$

was mit (5) übereinstimmt, da $s_B - s_A = \lambda/T_\infty$ ist.

Um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, das auch für ziemlich kleine Werte von r richtig ist, muß man von der Differentialform der Gleichung (1a) ausgehen, d. h.

$$(s_B - s_A)\, dT = \lambda \frac{dT}{T} = d\left(\frac{2\sigma v_B}{r}\right)$$

setzen. Nehmen wir die latente Verdampfungswärme λ als temperaturunabhängig an, so erhalten wir

$$\ln \frac{T}{T_\infty} = \frac{2\sigma v_B}{\lambda r} = \frac{2\sigma k T}{\lambda r p}. \tag{5a}$$

Wenn wir zur Frage der Kondensation von Dampf zurückkehren, so ist zu bemerken, daß wir völlig analog vom Druck als dem Faktor, der die „Überkompression" des Dampfes bestimmt, zur Temperatur als dem Charakteristikum für den Grad seiner Übersättigung übergehen können. Wir erhalten hierbei (indem wir unter A den Dampf und unter B die Flüssigkeit verstehen und das Vorzeichen von r ändern)

$$(s_A - s_B)(T_\infty - T) = \lambda \frac{T_\infty - T}{T_\infty} = \frac{2\sigma v_B}{r}.$$

im Falle kleiner Übersättigungsgrade und

$$\ln \frac{T_\infty}{T} = \frac{2\sigma v_B}{\lambda r} \tag{5b}$$

im Falle ziemlich großer. Wir bemerken hierzu, daß man das Molekularvolumen v_B der Flüssigkeit als konstant, d. h. als weder von der Temperatur noch vom Druck abhängig annehmen kann; r bezeichnet den Radius des Tröpfchens, das sich mit dem übersättigten Dampf im (instabilen) Gleichgewicht befindet.

Zur Illustration der vorstehenden Beziehungen bringen wir einige Zahlenwerte. Setzen wir in Gleichung (5) $T_\infty = 373°\,\mathrm{K}$ und $p = 1$ at $= 10^6$ dyn/cm², so erhalten wir bei $\sigma = 70$ dyn/cm und $\lambda = 7 \cdot 10^{-13}$ erg (500 cal/g): $r \approx 10^{-5} \frac{T_\infty}{T - T_\infty} \approx \frac{4 \cdot 10^{-3}}{T - T_\infty}$ cm, d. h. $r = 4 \cdot 10^{-2}$ cm Dampfblasenradius bei einer Überhitzung der Flüssigkeit um 10°. Unter den gleichen Bedingungen[1]) liefert die Gleichung (5b): $r \approx 6 \cdot 10^{-9} \frac{T_\infty}{T - T_\infty} \approx \frac{2 \cdot 10^{-6}}{T - T_\infty}$ cm, d. h. $r \approx 2 \cdot 10^{-6}$ cm Tröpfchenradius für um 1° unterkühlten Dampf.

§ 2. Metastabile Zustände und heterophasige Fluktuationen in Dampf nahe am Sättigungspunkt

Die Instabilität des Gleichgewichtes zwischen überhitztem Dampf und einem Flüssigkeitstropfen mit dem entsprechenden Radius r^* oder zwischen einer überhitzten (gedehnten) Flüssigkeit und einem Dampfbläschen drückt sich formal darin aus, daß das Potential Φ des von ihnen gebildeten Systems für $r = r^*$ kein Minimum besitzt wie beim gewöhnlichen stabilen thermodynamischen Gleichgewicht, sondern im Gegenteil ein Maximum.

Bezeichnen wir nämlich den Wert von Φ ohne Tropfen $(r = 0)$ mit Φ_0, so gilt

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \varphi_A N_A + \varphi_B N_B + 4\pi r^2 \sigma - \varphi_A (N_A + N_B),$$

d. h.

$$\Delta\Phi = -(\varphi_A - \varphi_B) N_B + 4\pi r^2 \sigma$$

oder

$$\Delta\Phi = -\frac{\varphi_A - \varphi_B}{v_B} \frac{4\pi}{3} r^3 + 4\pi r^2 \sigma. \tag{6}$$

Setzen wir hier gemäß (1a)

$$\frac{\varphi_A - \varphi_B}{v_B} = \frac{2\sigma}{r^*},$$

so erhalten wir

$$\Delta\Phi = 4\pi\sigma \left(-\frac{2}{3}\frac{r^3}{r^*} + r^2\right). \tag{6a}$$

---

[1]) [wobei $v_B = 3 \cdot 10^{-23}$ cm³ wird (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

Bei Vergrößerung von r von Null an wächst dieser Ausdruck zunächst, um bei $r = r^*$ ein Maximum

$$\Delta\Phi_{\max} = \frac{4\pi\sigma}{3} r^{*2} \tag{6b}$$

zu erreichen; dann fällt er wieder, wie es die ausgezogene Kurve der Abb. 46 zeigt.

Befindet sich die Anfangsphase A im thermodynamisch stabilen Zustand, d. h. ist $\varphi_A < \varphi_B$, so ist $\Delta\Phi$ eine monoton wachsende Funktion, wie sie durch die punktierte Linie der Abb. 46 dargestellt wird (für kleine Werte von r fällt diese infolge Überwiegens des in r quadratischen Oberflächengliedes über das Volumenglied praktisch mit der ausgezogenen Linie, die $\varphi_A > \varphi_B$ entspricht, zusammen).

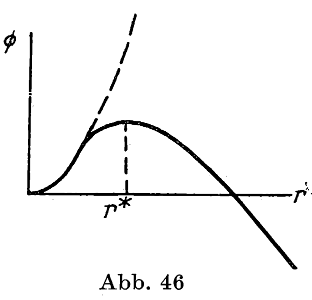


Abb. 46

Gemäß den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik müssen auch in einem thermodynamisch stabilen System Fluktuationen, d. h. örtliche und fortschreitende Abweichungen vom Normalzustand, auftreten, die das System in Zustände mit größerem thermodynamischen Potential, d. h. in weniger wahrscheinliche Zustände, überführen.

In der gewöhnlichen statistischen Theorie homogener Molekularsysteme, insbesondere von Flüssigkeiten und Gasen, werden kleine Dichtefluktuationen betrachtet, die innerhalb der Grenzen liegen, die mit einer Aufrechterhaltung des gegebenen Aggregatzustandes des Systems vereinbar sind. Wir wollen diese gewöhnlichen Dichtefluktuationen „homophasig" nennen. Neben diesen sind jedoch noch solche Fluktuationen der Dichte zu berücksichtigen, die über die mit dem Ausgangsaggregatzustand verträglichen Grenzen hinausgehen, d. h. die der Bildung von Keimen irgendeiner anderen Phase des betrachteten Stoffes entsprechen (beispielsweise von Flüssigkeitströpfchen in Dampf oder von Dampfbläschen in einer Flüssigkeit).

Solche Fluktuationen wollen wir im folgenden „heterophasig" nennen. Diese werden in der Nähe der Gleichgewichtskurve $\varphi_A(p, T) = \varphi_B(p, T)$ zwischen der Grundphase A und der in ihr entstehenden Phase B besonders stark ausgeprägt sein.

Solange die Grundphase im Sinne der Ungleichung $\varphi_A < \varphi_B$ thermodynamisch stabil bleibt, sind die in ihr entstehenden Keime der neuen Phase nicht lebensfähig, d. h. sie entstehen, erreichen nur geringe Abmessungen und verschwinden wieder, wobei sie keine Tendenz zu unbegrenztem Wachstum zeigen. In dem Falle jedoch, daß die Grundphase thermodynamisch instabil oder richtiger: metastabil, ist $(\varphi_A > \varphi_B)$, wird diese Tendenz bei den Keimen der neuen Phase nach dem Erreichen bestimmter kritischer Abmessungen $(r = r^*)$, die dem Maximum des Potentials $\Delta\Phi$ entsprechen, vorherrschen. Diese Keime, die man mit neugeborenen Kindern vergleichen kann, die zu weiterem Wachstum und zu weiterer Entwicklung fähig sind, werden oft „Kerne" der neuen Phase genannt.

Wir sehen somit, daß die Umwandlung $A \rightarrow B$ beginnen wird, wenn φ_A größer als φ_B wird. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung wird jedoch dadurch beschränkt, daß die „Potentialschwelle“ $\Delta \Phi^*$, die eine zur Aktivierungsenergie in Diffusionsprozessen oder bei chemischen Umwandlungen analoge Rolle spielt, überschritten werden muß.

Im Falle $\varphi_A < \varphi_B$ bilden die Keime der Phase B in der Phase A eine stabile „Population“, die durch Unveränderlichkeit ihrer Gesamtzahl und der Verteilung hinsichtlich der Abmessungen charakterisiert wird.

Diese Verteilung wird durch die BOLTZMANN-Formel

$$N_r = C e^{-\frac{\Delta \Phi(r)}{kT}} \tag{7}$$

bestimmt, worin C ein Proportionalitätsfaktor ist, der im Falle einer relativ kleinen Anzahl von Keimen annähernd der Gesamtzahl der Moleküle $N_A + N_B$, die das betrachtete System bilden, entspricht.

Thermodynamische Stabilität des Systems wird, entgegen der in der Regel benutzten Vorstellung, nicht durch das Fehlen irgendwelcher Spuren der Phase B, sondern durch eine stationäre Verteilung ihrer embryonalen Elemente charakterisiert. Die Stabilität in diesem Sinne verschwindet, wenn φ_A größer als φ_B wird. Wenden wir Formel (7) auf diesen Fall an, so sehen wir, daß die Anzahl der Keime mit Vergrößerung ihres Radius so lange schnell abnimmt, wie die letzteren den kritischen Wert r^* nicht erreichen. Nach Erreichen des Minimums

$$N_{r^*} = C e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3\,kT}} \tag{7a}$$

bei $r = r^*$ beginnt die Anzahl der Keime rasch zuzunehmen.

Würde diese Verteilung der Wirklichkeit völlig entsprechen, so befände sich die Hauptmasse des betrachteten Systems nicht in der Anfangsphase A, sondern in der Endphase B. Obwohl diese Folgerung auch formal mit der üblichen Vorstellung von einer Umwandlung $A \rightarrow B$ übereinstimmt, so entspricht sie doch einem dispersen System, das durch Elemente der Phase B in einem Medium gebildet wird, das aus dem Rest der Phase A besteht, während das wahre Gleichgewicht unter der Bedingung $\varphi_A > \varphi_B$ dem umgekehrten System entspricht, das aus Keimen von A im Medium B besteht, die nach dem Gesetz (7) verteilt sind.

Bezeichnet beispielsweise A die gasförmige und B die flüssige Phase, so würde sich nach (7) bei $\varphi_A > \varphi_B$ die Mehrzahl der Moleküle zu Tropfen makroskopischer Größe vereinigen, die nicht zu einer dichten flüssigen Phase zusammenfließen. Dieses paradoxes Ergebnis ist dadurch zu erklären, daß das Verteilungsgesetz (7) die Wechselwirkungen zwischen den Elementen der sich neubildenden Phase nicht berücksichtigt, die behandelt werden, als würden sie voneinander völlig isoliert bleiben.

Wir kehren zu dieser Frage im § 4 zurück, wo wir uns mit der Untersuchung des Kondensationsprozesses und anderer derartiger Prozesse beschäftigen werden. Wir betrachten nun die Frage der Verteilung der Keime der Phase B in einem durch die Phase A gebildeten Medium ausführlicher und von einem

etwas anderen Standpunkt aus für den Fall, daß die letztere stabil ist, d. h. daß die Bedingung $\varphi_A < \varphi_B$ erfüllt ist.

Wir behandeln diese Frage vor allem in bezug auf ungesättigten Dampf, d. h. für ein Gas, das mehr oder weniger weit vom Sättigungszustand entfernt ist.

Die heterophasigen Fluktuationen führen in diesem Falle zu einer Assoziation der Gasmoleküle zu Komplexen, die aus zwei, drei oder mehr Molekülen bestehen.

Diese Assoziation kann man formal als eine chemische Verbindung der einfachen Gasmoleküle zu zweifachen, dreifachen und komplizierteren Molekülen unter der Wirkung der VAN DER WAALSschen Kräfte betrachten[1]). Der grundlegende Unterschied zwischen diesen und den chemischen Kräften besteht nicht nur darin, daß diese relativ schwach sind, sondern auch darin, daß hier keine Sättigung eintritt und daher keine Grenze für den Assoziationsgrad besteht. Hiermit hängt die Tatsache zusammen, daß die Assoziationsenergie mit wachsendem Assoziationsgrad allmählich ansteigt, wobei sie asymptotisch gegen einen Grenzwert strebt, der gleich der latenten Kondensationswärme (oder Verdampfungswärme) ist. Solange der Assoziationsgrad hoch bleibt, kann man die Verkleinerung der Assoziationsenergie mit der Abnahme der Teilchenzahl im Komplex, den man als ein kleines Tröpfchen zu betrachten hat, der Oberflächenenergie des letzteren zuschreiben. Bei niedrigen Assoziationsgraden ist dieser Begriff jedoch nicht anwendbar. In diesem Fall ist nicht von „Tröpfchen", sondern von assoziierten Molekülen zu sprechen.

Beträgt die Bildungsenergie eines zweifachen Moleküls U, so ist die Bildungsenergie eines Kondensats (einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers), in dem jedes Teilchen von zwölf Nachbarn umgeben ist (dichte Packung, wie wir sie beispielsweise bei kondensiertem Argon finden) unter der Voraussetzung, daß die Abstände zwischen benachbarten Teilchen im Komplex nicht oder nur wenig von ihrer Anzahl abhängen, gleich $6\,U$. Es ist verständlich, daß die Anzahl der Komplexe kleinen Assoziationsgrades im Dampf unter diesen Bedingungen relativ klein ist, d. h. sehr viel kleiner als sie sein würde, wenn die Assoziationsenergie vom Assoziationsgrad unabhängig wäre.

Wenn wir zur quantitativen Formulierung der Theorie übergehen, bezeichnen wir die Anzahl der Komplexe, die aus g einfachen Teilchen bestehen, mit N_g und setzen der Einfachheit halber voraus, daß alle diese Komplexe die gleiche Struktur besitzen, die dem bei gegebenem g kleinstmöglichen Wert der Energie U_g entspricht. Im Falle großer g erhalten wir somit Tröpfchen mit einem Radius $r_g = a g^{1/3}$, wobei a ein Proportionalitätsfaktor ist. Betrachten wir die assoziierten Komplexe als Moleküle, so bedeutet unsere Voraussetzung Nichtberücksichtigung der Erscheinung der „Isomerie" (von allen möglichen Isomeren mit gegebenem g betrachten wir nur diejenige, für die die Energie $U_g = \min$ ist). Es ist leicht zu zeigen, daß

---

[1]) Siehe J. I. FRENKEL, Zeitschr. f. exp. u. theor. Physik (Я. И. Френкель, ЖЭТФ) 9, 199, 1939.

die Berücksichtigung der „Isomerie", d. h. des Unterschiedes in der Form (und in den Abmessungen) der Komplexe, die aus einer gegebenen Anzahl von Teilchen bestehen, keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis hat.

Zur Bestimmung der relativen Anzahl der Komplexe von verschiedenem Assoziationsgrad wollen wir das ganze von ihnen gebildete System als ein Gasgemisch betrachten und die Formeln der statistischen Mechanik benutzen, die das chemische Gleichgewicht in einem solchen Gemisch (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Komplexen) beschreiben.

Wir betrachten die elementare Reaktion, die in einer Vereinigung des Komplexes A_{g-1}, der sich aus $g - 1$ einfachen Teilchen zusammensetzt, mit einem einfachen Teilchen A_1 besteht und in deren Ergebnis ein Komplex A_g entsteht. Das Gleichgewicht zwischen dieser Reaktion und der Dissoziationsreaktion $A_g \rightarrow A_{g-1} + A_1$ wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{N_{g-1} N_1}{N_g} = \frac{Z_{g-1} Z_1}{Z_g} \tag{8}$$

ausgedrückt, worin Z_g die statistische Summe $\Sigma e^{-\frac{W_g}{kT}}$ bezeichnet, erstreckt über alle Zustände des entsprechenden Komplexes. Bei hohen Temperaturen kann man diese Summe durch das Integral

$$Z_g = \frac{1}{h^{3gs}} \int e^{-\frac{W_g}{kT}} d\Gamma_g = e^{-\frac{\psi_g}{kT}} \tag{8a}$$

ersetzen, wobei s die Anzahl der Atome in dem einzelnen Molekül A_1, ψ_g die freie Energie des Komplexes A_g und Γ_g sein Volumen im Phasenraum ist.

Ersetzen wir in Gleichung (8) g durch $g - 1$ usw. und multiplizieren wir alle diese Gleichungen, so erhalten wir

$$\frac{N_1^g}{N_g} = \frac{Z_1^g}{Z_g}. \tag{9}$$

Diese Gleichung kann man als die Bedingung des statistischen Gleichgewichtes für die Reaktionen $g A_1 \rightleftarrows A_g$ betrachten.

Bezeichnen wir das vom gesamten System eingenommene Volumen mit V, so gilt

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} Z_1' \, e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{9a}$$

worin Z_1' das der Dreh- und Schwingungsbewegung des Moleküls A_1 entsprechende statistische Integral ist und U die potentielle Energie des Moleküls A_1 ohne diese Bewegung, d. h. beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Bei der Berechnung von Z_1' wird folglich nur der zusätzliche Betrag an potentieller Energie berücksichtigt, der mit den kleinen Schwingungen der das Molekül A_1 bildenden Atome zusammenhängt. Im Falle von Komplexen, die aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen A_1 (beispielsweise 100) bestehen, d. h. die Miniaturtröpfchen (oder -kriställchen) darstellen,

kann man die freie Energie ψ_g als der Anzahl g der Teilchen direkt proportional und als praktisch unabhängig von dem Volumen V, das vom Gesamtsystem eingenommen wird, annehmen. Setzen wir $\psi_g = \psi_0 \cdot g$, so erhalten wir gemäß (8a)

$$Z_g = \left(e^{-\frac{\psi_0}{kT}}\right)^g$$

und ferner gemäß (9)

$$N_g = \xi^g,$$

worin

$$\xi = \frac{N_1 e^{-\frac{\psi_0}{kT}}}{Z_1} = \frac{N_1}{VZ_1'}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\psi_0 - U}{kT}} \tag{9b}$$

ist.

Für $\xi < 1$ bilden die Werte von N_g eine geometrische Reihe, was einem stabilen Zustand des Dampfes, d. h. dem nichtgesättigten Zustand, entspricht. Für $\xi > 1$ ist der Dampf offensichtlich bestrebt zu kondensieren, entsprechend dem Anwachsen der Zahl der Komplexe gemäß der Vergrößerung von g. Der Fall $\xi = 1$ entspricht also gesättigtem Dampf. Für die Dichte des letzteren oder richtiger: für die Konzentration seiner nichtassoziierten Teilchen $N_1/V = n_1$, erhält man somit folgenden Ausdruck:

$$n_1 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{U-\psi_0}{kT}} Z_1', \tag{10}$$

der mit dem Ausdruck übereinstimmt, den man nach der üblichen Methode, d. h. aus einer Betrachtung der Gleichgewichtsbedingungen zwischen dem gesättigten Dampf und der Flüssigkeit (oder dem festen Körper) unter der Voraussetzung des Fehlens irgendwelcher Zwischenstufen der Assoziation zwischen $g = 1$ und $g = \infty$, erhält.

Wir betrachten zur Illustration den Fall eines Stoffes, der im gasförmigen Zustand einatomig ist oder richtiger: der als einatomig gewertet wird, beispielsweise Argon oder irgendeinen Metalldampf. In diesem Falle ist $Z_1' = 1$ und

$$\psi_0 = U_0 - 3kT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}}, \tag{10a}$$

wobei U_0 die Energie eines Teilchens in der kondensierten Phase ist und $\bar{\nu}$ eine mittlere Schwingungsfrequenz. Setzen wir diesen Ausdruck in (10) ein, so erhalten wir

$$n_1 = \left(\frac{2\pi m\bar{\nu}}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{U-U_0}{kT}} \tag{10b}$$

in Übereinstimmung mit dem, was die übliche Methode liefert, die die Assoziationserscheinungen nicht berücksichtigt.

Wir beschränkten uns oben auf die Betrachtung von so großen Komplexen, daß ihre freie Energie als der Anzahl der Teilchen streng proportional angenommen werden konnte. Wir betrachten nun Komplexe kleinerer Abmessungen, für die die Abweichungen von dieser Proportionalität auf den Einfluß der Oberflächenenergie zurückgeführt werden können. Diese Betrachtungs-

weise wenden wir auf nicht zu kleine Komplexe an, für die g größer als beispielsweise 12 ist. Nehmen wir die Oberfläche des Komplexes („Tröpfchens") als der Größe $g^{2/3}$ proportional an, was der Voraussetzung entspricht, daß die Dichte des Komplexes von seinen Abmessungen unabhängig ist, so können wir seine freie Energie in der Form

$$\psi = \psi_0 g + \mu g^{2/3} \text{ [1]} \tag{11}$$

darstellen, wobei ψ_0 durch die Formel (10a) definiert ist. Wir finden daher nach (8a) und (9)

$$N_g = \xi^g e^{-\frac{\mu g^{2/3}}{kT}}. \tag{12}$$

Für $\xi < 1$ (ungesättigter Dampf) fällt die Reihe der N_g mit wachsendem g ebenso wie früher monoton. Im Falle $\xi > 1$ (übersättigter Dampf) erhalten wir zunächst ein Abfallen von N_g mit wachsendem g, was durch den überwiegenden Einfluß des zweiten Faktors verursacht wird, worauf dann ein Anwachsen folgt. Der Wert $g = g^*$, der dem Minimum von N_g entspricht, wird durch die Gleichung $\frac{\partial}{\partial g} \ln N_g = 0$, d. h. durch

$$\ln \xi = \frac{2}{3} \frac{\mu}{kT g^{1/3}}, \tag{12a}$$

bestimmt.

Da bei gegebener Temperatur die Größe ξ gemäß (9b) der Konzentration und damit auch dem Druck p des nichtassoziierten Dampfes proportional ist und da für $p = p_\infty$ (Sättigung) $\xi = 1$ ist, kann man in dieser Gleichung ξ durch den Quotienten p/p_∞ ersetzen. Besitzen die Komplexe außerdem Tröpfchenform und ist das auf ein Molekül A_1 entfallene Volumen gleich v_1, so wird der Radius r_g eines Tröpfchens durch die Gleichung $\frac{4\pi}{3} \cdot r_g^3 = v_1 \cdot g$ bestimmt. Dividieren wir den Ausdruck für die Oberflächenenergie $4\pi \cdot r_g^2 \sigma = \mu \cdot g^{2/3}$ (σ ist die Oberflächenspannung) durch das Volumen des Tröpfchens, so erhalten wir

$$\frac{3\sigma}{r_g} = \frac{\mu}{v_1 g^{1/3}}.$$

Somit kann die Formel (12a) im Falle von Komplexen, die die Form kugelförmiger Tropfen haben, wie folgt umgeschrieben werden:

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v_1}{kT r_g},$$

d. h. sie geht in die THOMSONsche Formel (2) über.

---

[1]) In den Gleichungen dieses und der nächsten beiden Paragraphen mußten einige Buchstaben geändert werden, da die Bezeichnungen des russischen Originals nicht gleichmäßig und eindeutig waren. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Setzen wir den Wert für g aus (12a) in (12) ein, so erhalten wir

$$N_{g^*} = \left(\xi\, e^{-\frac{\mu}{kT g^{*1/3}}}\right)^{g^*},$$

d. h.

$$N_{g^*} = e^{-\frac{\mu g^{*2/3}}{3kT}} \tag{12b}$$

oder, im Falle kugelförmiger Tropfen,

$$N_{g^*} = e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{3kT}}.$$

Die letzte Formel stimmt mit der VOLMERschen Formel (7) bis auf den Faktor vor dem Exponentialausdruck überein, der in unserem Falle gleich 1 ist. Dies führt dazu, daß die von uns erhaltenen Werte für N_g und insbesondere für N_{g^*} kleiner als 1 sind.

Dieses Ergebnis besitzt natürlich keinen physikalischen Sinn. Es wurde dadurch verursacht, daß wir bei der Berechnung von Z_g die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation des Komplexes nicht berücksichtigten, indem wir setzten:

$$\psi_g = -kT \ln Z_g = \psi_0 g \qquad \text{oder} \qquad \psi_0 g + \mu g^{2/3}.$$

Hiermit vereinfachten wir die Formulierung der Ergebnisse, wobei wir zwar vom prinzipiellen Standpunkt aus nichts geändert haben, die erhaltenen Formeln jedoch für eine Berechnung der absoluten Anzahl der Komplexe verschiedener Zusammensetzung praktisch unbrauchbar gemacht haben.

Bei der Berechnung von Z_g müssen wir nämlich tatsächlich, ebenso wie im Spezialfalle $g = 1$, dem die Formel (9a) entspricht,

$$Z_g = V \left(\frac{2\pi m g k T}{h^2}\right)^{3/2} Z'_g\, e^{-\frac{U_g}{kT}}$$

setzen, wobei Z'_g das statistische Integral darstellt, das der Rotations- und Schwingungsbewegung des Komplexes entspricht, und U_g die potentielle Energie des Komplexes als Ganzes ist. Letztere kann man hierbei gleich Null annehmen.

In dem Integral Z'_g ist strenggenommen der Teil abzusondern, der den drei Freiheitsgraden der Rotation des Komplexes als Ganzes entspricht. Nur der Rest des Integrals kann in einer der Formel (11) für die freie Energie entsprechenden Form dargestellt werden (wenn man wegen der Streichung von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden den Faktor g bei ψ_0 durch $g - 2$ ersetzt). Vernachlässigen wir letzteres, so erhalten wir

$$Z_g = V \cdot g^{3/2} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\psi_0 g + \mu g^{2/3}}{kT}}$$

und folglich

$$N_g = C_g \xi^g e^{-\frac{\mu g^{2/3}}{kT}}, \tag{13}$$

wobei

$$C_g = V \cdot g^{3/2} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{13a}$$

ist.

Die Größe $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ stellt die DE BROGLIE-Wellenlänge dar, die der mittleren Wärmegeschwindigkeit eines Moleküls entspricht, d. h. eine außerordentlich kleine Größe. Daher besitzt der Koeffizient $C_g = V \cdot g^{3/2}/\lambda^3$ einen sehr großen numerischen Wert. Die absolute Zahl der Komplexe, die aus g Molekülen bestehen, kann also sehr groß werden und doch klein gegenüber der Gesamtzahl der Moleküle bleiben.

§ 3. Die allgemeine Theorie der heterophasigen Fluktuationen und der Vorerscheinungen eines Überganges

Wir betrachten nun eine Verallgemeinerung der vorstehenden Theorie, die man „chemische Kondensationstheorie" nennen könnte, für den Fall beliebiger Phasenumwandlungen[1]) $A \to B$.

Im Gegensatz zu der groben thermodynamischen Behandlung setzen wir gemäß der Grundvorstellung von den heterophasigen Fluktuationen voraus, daß bis zum Beginn der gewöhnlichen sprunghaften Umwandlung von A in B das mit A bezeichnete System nicht vollständig homogen ist, sondern Keime der Phase B (in Form von Dampfbläschen, Flüssigkeitströpfchen, Kristallkeimen usw.) enthält. Dieses reale heterogene System, das den Vorzustand des Überganges des idealisierten Systems A bildet, bezeichnen wir mit A_B.

Unsere Aufgabe besteht in der Ermittlung der statistischen Verteilung der Keime von B in der Phase A bei gegebenen äußeren Bedingungen, charakterisiert durch die Temperatur T, den Druck p oder andere Parameter, die die Gleichgewichtsbedingungen bestimmen können. Der Einfachheit halber wollen wir nur die Temperatur und den Druck sowie die mit diesen verbundenen „extensiven" Parameter — die Entropie und das Volumen — berücksichtigen. Unter diesen Voraussetzungen können die B-Keime durch ihr Volumen v (das natürlich klein gegenüber dem Gesamtvolumen des betrachteten Systems sein muß) oder durch die Anzahl g der einfachen Teilchen, aus denen sie bestehen, gekennzeichnet werden. Die statistische Verteilung der Keime wird durch die Funktion N_g charakterisiert, die gleich der Anzahl der Keime aus g einfachen Molekülen ist.

Diese Beschreibung ist natürlich nicht vollständig. Keime gleicher Größe können verschiedene Formen haben. Wir wollen uns jedoch auf die Form

[1]) Siehe J. I. FRENKEL, Zeitschr. f. exp. u. theor. Physik (Я. И. Френкель, ЖЭТФ) 9, 95, 1939. Eine analoge Theorie legte BIJL unabhängig von mir dar (BIJL, Dissertation, Leiden 1938).

beschränken, die dem Minimum der freien Oberflächenenergie entspricht (im Falle von Flüssigkeitstropfen oder Gasbläschen ist das die Kugelform). Die Ergebnisse der einfachen Theorie ändern sich nicht wesentlich bei Einführung anderer Formen neben der optimalen. Es ist ferner notwendig, darauf zu achten, daß die Bildung eines Keimes in der Phase A von einer Druckfluktuation in dem kleinen Raumbereich, der diesen Keim enthält, begleitet werden kann. So kann z. B. die Bildung eines Flüssigkeitstropfens in einem Kristall mit einem größeren oder kleineren Druckanstieg verbunden sein, begleitet von einer Deformation des Kristalls in dem an den Tropfen angrenzenden Bereich. Dieser Einfluß des Druckes oder der Elastizität kann mitunter wichtiger sein als der Formfaktor. Wir wollen jedoch auch diesen Einfluß nicht berücksichtigen.

Unter diesen vereinfachenden Voraussetzungen kann unsere Aufgabe, die in der Bestimmung der Funktion N_g besteht, wie folgt gelöst werden:

Wir bezeichnen mit $\varphi_A(p, T)$ und $\varphi_B(p, T)$ die auf ein Molekül bezogenen thermodynamischen Potentiale der entsprechenden Phasen. Der Umwandlungspunkt oder, richtiger, die Umwandlungskurve (p, T) wird durch die Bedingung $\varphi_A = \varphi_B$ bestimmt. Wir setzen voraus, daß p einen gegebenen Wert p_0 besitze, was einer bestimmten Umwandlungstemperatur T_0 entspricht. Ferner wollen wir annehmen, daß die wirkliche Temperatur T von T_0 verschieden ist, so daß der Wert φ_A kleiner als der Wert ist, der in der groben thermodynamischen Theorie dem Druck p entspricht. Gemäß der korrigierten thermodynamischen Theorie, die die heterophasigen Fluktuationen berücksichtigt, befinden sich in der Phase A eine gewisse Anzahl von Keimen mit dem Potential $\varphi_B(p_0, T)$. Die Umwandlung von g-Molekülen der Phase A in B-Keime entspricht einer Änderung des Potentials des gesamten Systems um $g \cdot [\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)]$ zuzüglich des Oberflächenpotentials zwischen dem Keim und der ihn umgebenden Phase. Dieses Oberflächenpotential kann in der Form $\mu \cdot g^{2/3}$ geschrieben werden, wobei $g^{2/3}$ proportional der Oberfläche des Keimes ist, während μ die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen den beiden Phasen A und B charakterisiert. Die gesamte Zunahme des thermodynamischen Potentials ist folglich

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A)\, g + \mu g^{2/3}. \tag{14}$$

Dies entspricht einer Wahrscheinlichkeit, die proportional $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ ist, d. h. dem Ausdruck

$$N_g = C\, e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$$

für die Verteilungsfunktion. Der Koeffizient C ist nicht unbedingt konstant; er stellt tatsächlich eine sich mit g relativ schwach ändernde Funktion dar. Die vorige Methode zur Bestimmung von N_g, vom Standpunkt einer thermodynamischen Theorie der Fluktuationen aus, gibt nicht die Möglichkeit, den Koeffizienten C und folglich die wirkliche Menge von B-Keimen zu bestimmen. Eine befriedigendere Behandlung der betrachteten Erscheinung erhält man mit Hilfe einer anderen Methode, die eine Verallgemeinerung der von uns für die Theorie der Kondensation von Dampf angewandten

Methode darstellt. Das Vorhandensein von Keimen in der Phase A und ihre durch die Funktion N_g beschriebene Verteilung wird nämlich nicht als Ergebnis einer „Fluktuation", sondern als Ausdruck des statistischen Gleichgewichtes im System A_B betrachtet. Von diesem Standpunkt aus kann die Funktion N_g mit Hilfe eines Verfahrens bestimmt werden, das eine Verallgemeinerung des in der thermodynamischen Theorie des chemischen Gleichgewichtes in einem Gas oder in einer verdünnten Lösung benutzten Verfahrens darstellt. Das Gesamtpotential des Systems A_B kann durch die Formel

$$\Phi = N_A \varphi_A + \sum_g N_g (\varphi_B g + \mu g^{2/3}) + kT \left(N_A \ln \frac{N_A}{F} + \sum_g N_g \ln \frac{N_g}{F} \right) \tag{15}$$

dargestellt werden, wobei

$$F = N_A + \sum_g N_g \tag{15a}$$

die Gesamtzahl der „Moleküle" in einem verallgemeinerten Sinne des Wortes bezeichnet und die Keime verschiedener Größe als verschiedenartige Moleküle in einem chemisch heterogenen Gemisch oder einer „Lösung" (gasförmig, flüssig oder fest) behandelt werden; die Phase A spielt hierbei die Rolle des Lösungsmittels. Das letzte Glied in (15) entspricht der für Gemische charakteristischen Entropiezunahme. Vernachlässigen wir dieses, so würde die Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ zusammen mit der Zusatzbedingung

$$N_A + \sum_g g N_g = N = \text{const} \tag{16}$$

(N ist die Gesamtzahl der einfachen Moleküle) auf ein System von Gleichungen $\varphi_B - \varphi_A = \mu \cdot g^{-1/3}$ führen, die für die verschiedenen Werte von g nicht miteinander vereinbar sind. Wenn wir zur Formel (15) zurückkehren, müssen wir zu der allgemeinen Bedingung (16) eine Reihe von Bedingungen der Form

$$\delta N_A : \delta N_{g-1} : \delta N_g = 1:1:(-1) \tag{16a}$$

hinzufügen, die die Tatsache ausdrücken, daß bei der Verdampfung eines Moleküls aus einem Keim mit g Molekülen die Anzahl der Moleküle der Phase A um 1 wächst, die Anzahl N_g der betreffenden Keime um 1 verringert wird, aber die Anzahl der Keime mit $g - 1$ Teilchen (N_{g-1}) um 1 zunimmt.

Führen wir die Variation von Φ unter der Bedingung (16) durch, so erhalten wir

$$\varphi_A - \left\{ (\varphi_B g + \mu g^{2/3}) - [\varphi_B (g-1) + \mu (g-1)^{2/3}] \right\} + kT \left(\ln \frac{N_{g-1}}{N_g} + \ln \frac{N_A}{F} \right) = 0,$$

d. h.

$$\frac{N_g}{N_{g-1}} = \frac{N_A}{F} e^{-\frac{1}{kT} \{ (\varphi_B - \varphi_A) + \mu [g^{2/3} - (g-1)^{2/3}] \}} \approx \frac{N_A}{F} e^{-\frac{1}{kT} \left[(\varphi_B - \varphi_A) + \frac{2}{3} \mu g^{-1/3} \right]}. \tag{17}$$

Ersetzen wir hier g durch $(g-1)$, $(g-2)$, ..., g_0 und multiplizieren wir diese Ausdrücke, so erhalten wir

$$N_g = \left(\frac{N_A}{F}\right)^{g-g_0} N_{g_0}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[(g-g_0)(\varphi_B-\varphi_A)+\mu(g^{2/3}-g_0^{2/3})\right]}. \tag{17a}$$

Hier bezeichnet g_0 den kleinsten Wert von g, bei dem der Begriff eines B-Keimes noch einen physikalischen Sinn behält. Im Falle von Flüssigkeitströpfchen in einem Gas kann man $g_0 = 2$ setzen. Bei Flüssigkeitstropfen in einem Kristall oder bei Gasbläschen in einer Flüssigkeit ist g_0 erheblich größer. Hierbei ist die Bedingung (16a) für den Fall $g = g_0$ zu ändern, da die Vernichtung eines solchen Keimes definitionsgemäß nur bei gleichzeitigem Übergang aller g_0 Moleküle, die den Keim bilden, in die Phase A erfolgen kann. Dieser Prozeß wird durch die Relation

$$\delta N_A : \delta N_{g_0} = g_0 : (-1)$$

charakterisiert, die

$$\varphi_A g_0 - (\varphi_B g_0 + \mu g_0^{2/3}) + kT\left(g_0 \ln\frac{N_A}{F} - \ln\frac{N_{g_0}}{F}\right) = 0$$

liefert, d. h. also

$$N_{g_0} = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g_0} e^{-\frac{g_0}{kT}(\varphi_B-\varphi_A+\mu g_0^{-1/3})}. \tag{17b}$$

Kombinieren wir (17a) und (17b), so erhalten wir

$$N_g = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g} e^{-\frac{1}{kT}\left[(\varphi_B-\varphi_A)g+\mu g^{2/3}\right]} \tag{18}$$

oder

$$N_g = F\xi^g e^{-\frac{\mu g^{2/3}}{kT}}, \tag{18a}$$

wobei

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{-\frac{\varphi_B-\varphi_A}{kT}} \tag{18b}$$

ist.

Wir bemerken noch, daß der Faktor F praktisch gleich N_A gesetzt werden kann, wenn $\Sigma N_g \ll N_a$ ist.

Liegt die Übergangstemperatur T hinreichend nahe am Gleichgewichtswert T_0, der dem Gleichgewichtsdruck p_0 zwischen den Phasen A und B entspricht, so daß $\varphi_A(p_0, T_0) = \varphi_B(p_0, T_0)$ ist, so ist die Potentialdifferenz $\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)$ annähernd gleich

$$\left[\left(\frac{\partial\varphi_B}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial\varphi_A}{\partial T}\right)_0\right](T-T_0) = (s_A^0 - s_B^0)(T-T_0),$$

worin s_A^0 und s_B^0 die auf ein Molekül bezogenen Entropien der entsprechenden Phasen bei $T = T_0$ sind. Setzen wir $s_B^0 - s_A^0 = \lambda/T_0$, wobei λ die latente

Wärme des Überganges $A \to B$ für ein Molekül ist, so erhalten wir

$$\varphi_B - \varphi_A = -\lambda \frac{T - T_0}{T_0}.$$

Im Vorzustand des Überganges von A ist φ_B größer als φ_A, d. h. es ist $T < T_0$, wenn $\lambda > 0$ ist (oder $T > T_0$, wenn $\lambda < 0$ ist), während im metastabilen (unterkühlten oder überhitzten) Zustand von A gilt: $\varphi_B < \varphi_A$, d. h. es ist $T > T_0$, wenn $\lambda > 0$ ist, und $T < T_0$, wenn $\lambda < 0$ ist. Setzen wir den obigen Ausdruck in (18b) ein, so erhalten wir

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{\frac{\lambda (T - T_0)}{k T_0^2}} \approx e^{\frac{\lambda (T - T_0)}{k T_0^2}}.$$

Besitzt die Temperatur einen festen Wert T_0 und weicht der Druck vom entsprechenden Gleichgewichtswert $p_0 (= p_\infty)$ ab, so kann man

$$\varphi_B - \varphi_A = (v_B^0 - v_A^0)(p - p_0)$$

setzen, und folglich ist

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{-\frac{(v_B^0 - v_A^0)(p - p_0)}{k T_0}}.$$

Bezeichnet A die gasförmige und B die flüssige Phase und ist $p < p_0$, so gilt $v_B^0 - v_A^0 \approx -v_A^0 = -k T_0/p_0$, so daß vorstehende Formel in

$$\xi = e^{-\frac{p_0 - p}{p_0}}$$

übergeht.

Das gleiche Ergebnis erhält man auch im entgegengesetzten Falle, wenn A die flüssige und B die gasförmige Phase bezeichnet. Im Falle eines übersättigten Dampfes besitzt die Beziehung zwischen p und g^* — dem kritischen Wert von g, der dem Minimum von N_g entspricht — gemäß (18a) die Form

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{2}{3} \frac{\mu}{k T g^{*1/3}}.$$

Diese stellt nichts anderes als eine Näherungsform der THOMSONschen Beziehung (2) dar, wobei $\frac{2\mu}{3 g^{*1/3}} = \frac{2 \sigma v_B}{r^*}$ ist, wie aus $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma = \mu g^{2/3}$ und $\frac{4\pi}{3} \cdot r^3 = g \cdot v_B$ folgt. Um die THOMSONsche Formel exakt zu erhalten, ist die Gleichung für die Potentialdifferenz durch

$$\varphi_B - \varphi_A = \int_{p_0}^{p} (v_B - v_A)\, dp \approx -k T \ln \frac{p}{p_0}$$

zu ersetzen.

Analog ist die Näherungsformel für $\varphi_B - \varphi_A$, die nur für kleine Werte von $T - T_0$ gilt, durch

$$\varphi_B - \varphi_A = -\int_{T_0}^{T} \frac{\lambda}{T} \, dT$$

zu ersetzen.

Die Existenz von heterophasigen Fluktuationen in dem thermodynamisch stabilen System A in der Nähe des $A \to B$ entsprechenden Übergangspunktes wurde bisher experimentell nicht nachgewiesen. Ein experimenteller Beweis für die Tatsache, daß ein solches System nicht völlig homogen ist, stellt eine schwierige Aufgabe dar, da die relative Menge der in Keimform in ihm enthaltenen neuen Phase B äußerst gering ist. Die flüssigen Keime in übersättigtem Dampf (oder die Keime der kristallinen Phase des gelösten Stoffes im Falle einer übersättigten Lösung) können am einfachsten mit Hilfe des RAMAN-Effektes nachgewiesen werden, da die flüssige (kondensierte) Phase auch in der Keimform durch ein RAMAN-Spektrum gekennzeichnet ist, das sich wesentlich von dem Spektrum der gasförmigen Phase unterscheidet. Versuche dieser Art wurden in der Nähe des kritischen Punktes (die Annäherung an diesen Punkt ist notwendig, um eine große Dampfdichte zu erhalten, ohne daß der Dampf kondensiert) von LANDSBERG und UKOLIN mit nahezu gesättigten wäßrigen Lösungen organischer Stoffe durchgeführt[1]. Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen qualitativ mit der Theorie der heterophasigen Fluktuationen überein. — Keime der gasförmigen Phase in einer Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes können durch eine Untersuchung der Absorption von Schall- oder Ultraschallwellen nachgewiesen werden. Diese Wellen erfahren hierbei infolge der (gegenüber der Flüssigkeit) großen Kompressibilität der Gasbläschen eine anomal große Streuung. Diese Tatsache wurde von einer Reihe von Autoren für Flüssigkeiten, die fremde Gase im absorbierten Zustand enthielten, bestätigt; in sorgfältig gereinigten Flüssigkeiten wurde sie jedoch nicht beobachtet. Wie unten gezeigt werden wird (§ 5), ist dies zu erklären durch eine starke Vergrößerung der Anzahl und der Abmessungen der embryonalen Gasbläschen in dem Falle, wo sie nicht mit dem Dampf des Grundstoffes, sondern mit gelösten Fremdgasen gefüllt sind.

Bei Flüssigkeiten in der Nähe des Kristallisationspunktes oder bei Kristallen in der Nähe des Schmelzpunktes wurde bisher das Vorhandensein von Kristall- oder Flüssigkeitskeimen nicht unmittelbar nachgewiesen. Ihr Auftreten oder richtiger: die Vergrößerung ihrer Anzahl und ihrer mittleren Abmessungen mit Erhöhung der Temperatur des Überganges $A \to B$, wird jedoch indirekt durch die anomale Vergrößerung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten sowohl bei einer Flüssigkeit in der Nähe des Kristallisa-

[1] G. S. LANDSBERG, Nachr. d. Akad. d. Wiss. UdSSR, Phys. Ser. (Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ.) 373, 1938; G. S. LANDSBERG und S. A. UKOLIN, Ber. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR (Г. С. Ландсберг и С. А. Уколин, ДАН СССР) **16**, 391, 1937.

tionspunktes, als auch bei einem Kristall in der Nähe des Schmelzpunktes bewiesen. Im letzten Falle wurden diese Erscheinungen von UBBELOHDE[1]) „Vorerscheinungen des Schmelzens" genannt. Indem wir diesen Begriff verallgemeinern, wollen wir die analogen Erscheinungen, die in den anderen Fällen in der Nähe des Übergangspunktes $A \rightarrow B$ zu beobachten sind, „Vorerscheinungen des Überganges" nennen.

Es ist zu bemerken, daß diese Erscheinungen wenigstens zum Teil auch von anderen Ursachen herrühren können. Auch dann, wenn der Körper A (Gas, Flüssigkeit, Kristall) als absolut homogen behandelt wird, d. h. wenn heterophasige Fluktuationen nicht berücksichtigt werden, ist zu erwarten, daß die spezifische Wärme dieses Körpers bei Annäherung an den Punkt des Gleichgewichtes zwischen den Phasen A und B anomal wächst. Wird nämlich der unstetige Charakter der Umwandlung $A \rightarrow B$ durch thermodynamische Instabilität der Zwischenzustände verursacht, wie dies sicherlich im Falle der Umwandlung einer gasförmigen Phase in eine flüssige oder umgekehrt, sowie aller Wahrscheinlichkeit nach, gemäß der Theorie aus Kapitel III, § 6, auch hinsichtlich des Schmelzens oder der Kristallisation der Fall ist, so besitzen die Isothermen (p, v) und die Isobaren (T, S) im Bereich der entsprechenden virtuell stetigen Umwandlungen eine charakteristische wellenartige Form (vgl. die Abb. 25 und 26). Eine solche Abhängigkeit des Druckes p von v bei $T = \text{const}$ oder der Entropie S von T bei $p = \text{const}$ bedeutet, daß der isotherme Kompressionsmodul $-v \cdot (\partial p/\partial v)_T$ gegen Null strebt (und sogar negativ wird), wodurch die anomale Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten[2]) bedingt ist, und daß die spezifische Wärme bei konstantem Druck $c_p = T \cdot (\partial S/\partial T)_p$ gegen Unendlich strebt (und dann über $-\infty$ in den Bereich negativer Werte überspringt). Diese Schlußfolgerungen stimmen bei Dampf in der Nähe des Siedepunktes qualitativ mit den Experimenten überein. Es ist jedoch noch eine genaue Untersuchung notwendig, um den „homophasigen" Anteil des gesamten beobachteten Effektes vom „heterophasigen" Anteil zu trennen[3]).

Ähnliche Überlegungen gelten für die Umwandlungen zwischen der festen (kristallinen) und der flüssigen Phase. Das anomale Anwachsen von c_p und $\varkappa$ (Ausdehnungskoeffizient) in einem Intervall von wenigen (3—5) Grad in der Nähe des Schmelzpunktes wurde bei einer Reihe von kristallinen Körpern beobachtet. Hierbei zeigte es sich, daß c_p und $\varkappa$ bei Annäherung an die Schmelztemperatur T_0 um das 10—20fache[4]) und mehr wachsen. Wir bemerken

---

[1]) UBBELOHDE, Trans. Farad. Soc. **34**, 282, 1938.

[2]) Der Ausdehnungskoeffizient $\varkappa$ ist dem Kompressionsmodul umgekehrt proportional; dies folgt aus der Identität $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1$.

[3]) Wir bemerken noch, daß sowohl der homo- wie auch der heterophasige Anteil des Effektes von einer gemeinsamen Ursache herrühren, nämlich von der Wirkung der Molekularkräfte, die eine anomal starke Kompression des Gases im einen Falle und seine Kondensation im anderen Falle verursacht.

[4]) W. PH. GATSCHKOWSKI und P. G. STRELKOW, Phys. Z. Sowj. **12**, 45, 1937; UBBELOHDE, Trans. Farad. Soc. **34**, 292, 1938.

hierzu, daß die Messungen von UBBELOHDE, die sich auf Paraffin beziehen, ein anomales Anwachsen der spezifischen Wärme bei Annäherung an den Schmelzpunkt sowohl von der Seite der festen als auch der flüssigen Phase her zeigen.

Diese Ergebnisse, die unter analogen Bedingungen von vielen Experimentatoren beobachtet wurden, erklärte man bis vor kurzem durch den Einfluß von Beimischungen, die angeblich ungleichmäßig im Volumen des Kristalls verteilt sind und dementsprechend eine ungleichmäßige Erniedrigung der Schmelztemperatur (nach dem Gesetz von RAOULT) an den verschiedenen Stellen verursachen. UBBELOHDE zeigte jedoch, daß bei einer künstlichen „Verunreinigung" des Paraffins (im geschmolzenen Zustand) durch verschiedene Zusätze in einer Menge, die bei weitem die der natürlichen Beimischungen, welche man unter gewöhnlichen Bedingungen vorfindet, überschreitet, weder eine merkliche Erniedrigung des Schmelzpunktes des Kristalls noch irgendeine Änderung im Verlauf der Kurve $c_p(T)$ zu beobachten ist. Somit ist die Hypothese vom Einfluß der Beimischungen zu verwerfen.

Die Größe des „homophasigen" Anteiles beim anomalen Anwachsen von c_p und $\varkappa$ kann zur Zeit theoretisch nicht festgestellt werden, da wir über keine zuverlässige Zustandsgleichung für einen kondensierten „fest-flüssigen" Körper verfügen, die in der Nähe der Grenzen der thermodynamischen Stabilität oder sogar über diese Grenzen hinaus noch brauchbar wäre. Ich denke jedoch nicht, daß das starke Anwachsen von c_p und $\varkappa$ in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes auf diese Weise erklärt werden könnte. Es erweist sich aber als möglich, dieses Anwachsen befriedigend zu erklären, wenn man von der allgemeinen Theorie der heterophasigen Fluktuationen ausgeht, die am Anfang dieses Paragraphen dargelegt wurde.

Die Bildung eines aus g-Molekülen bestehenden flüssigen Keimes in einem Kristall erfordert eine Wärmemenge, die gleich $g \cdot \lambda$ ist (wenn wir die Oberflächeneffekte vernachlässigen).

Somit kann der durch das Anwachsen der Anzahl und der Abmessungen dieser Keime bei Erhöhung der Temperatur verursachte zusätzliche Wert der spezifischen Wärme durch die Formel

$$\Delta c = \sum_g \lambda g \frac{dN_g}{dT} = N \lambda \frac{dJ}{dT} \tag{19}$$

bestimmt werden, wobei

$$J = \frac{1}{N} \sum_{g \geqq g_0} g N_g = \int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \eta g^{2/3}} g \, dg \quad \left(\eta = \frac{\mu}{kT}\right) \text{ [1]} \tag{19a}$$

ist.

Da wir uns für die Größe Δc nur in der Nähe des Schmelzpunktes interessieren, können wir den Parameter η als konstant $\left(= \frac{\mu}{kT_0}\right)$ annehmen,

[1] $\left[\text{und } \beta = \frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT} \approx \frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT_0} = -\lambda \frac{T - T_0}{T_0} \frac{1}{kT_0} \text{ (D. Red. d. dtsch. Ausg.)}\right]$

während der Parameter β eine lineare Funktion der Temperatur darstellt, die bei $T = T_0$ verschwindet. Hieraus folgt, daß sowohl J als auch

$$\frac{dJ}{dT} = -\frac{d\beta}{dT}\int\limits_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \eta g^{2/3}}\, g^2\, dg = \frac{\lambda}{kT_0^2}\int\limits_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \eta g^{2/3}}\, g^2\, dg \qquad (19\text{b})$$

bei Annäherung von T an T_0 monoton wachsende Funktionen sind. Multiplizieren wir den Ausdruck (19b) mit $N\,(v_B - v_A)$ und dividieren wir durch das Kristallvolumen $N v_A$, so erhalten wir den zusätzlichen Betrag des Ausdehnungskoeffizienten für den Vorzustand des Schmelzens

$$\Delta\varkappa = \left(\frac{v_B}{v_A} - 1\right)\frac{dJ}{dT}.$$

Ein Vergleich dieses Ausdruckes mit Δc liefert

$$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta c} = \frac{\frac{v_B}{v_A} - 1}{N\lambda},$$

worin $N \cdot \lambda$ die für das Schmelzen des gesamten Kristalles erforderliche latente Wärme ist.

Die Berechnung der absoluten Größe von Δc (oder $\Delta\varkappa$) hängt wesentlich vom Wert g_0 ab, d. h. von der kleinsten Anzahl der Moleküle, die in dem kristallinen Medium einen Flüssigkeitstropfen bilden können. Es ist klar, daß diese Anzahl groß gegen 1 sein muß. Hierbei muß jedoch geklärt werden, ob diese Größe groß oder klein gegenüber dem Wert $g = \bar{g}$ ist, der dem Maximum des Integranden in (19a) oder (19b) entspricht. Im Falle (19b) wird $\bar{g}$ durch die Gleichung

$$\frac{2}{g} = \beta + \frac{2}{3}\eta g^{-1/3}$$

bestimmt, die auf $g = (3/\eta)^{3/2}$ führt, wenn $\beta = 0$, d. h. $T = T_0$, ist. Da $\mu \cdot g^{2/3} = 4\pi r_g^2 \cdot \sigma$ ist, wenn σ die Oberflächenspannung zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase bedeutet, gilt

$$\mu = 4\pi\sigma\left(\frac{r_g^3}{g}\right)^{2/3} \approx \sigma v_B^{2/3}.$$

Darin ist $v_B^{2/3}$ die auf ein Molekül an der Oberfläche der flüssigen Phase entfallende Fläche. Wäre dies eine freie Oberfläche, so wäre das Produkt $\sigma \cdot v_B^{2/3}$ von der gleichen Größenordnung wie die latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit (bezogen auf ein Molekül), die annähernd 10mal so groß ist wie die latente Schmelzwärme λ und folglich mehr als das 20fache von kT beträgt, da nach der TROUTONschen Regel $\lambda \approx 2{,}5\; kT_0$ ist.

Die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen der Flüssigkeit und dem zugehörigen Kristall muß jedoch viel kleiner als auf einer freien Flüssigkeitsoberfläche sein. Somit wird in unserem Falle $\mu = \sigma \cdot v_B^{2/3}$ von der

gleichen Größenordnung wie kT_0 oder auch kleiner sein. Nehmen wir an, daß $\eta \approx 1$ sei, so hat $\bar{g}$ die Größenordnung 5. Setzen wir $\eta = 1/10$, so erhalten wir $\bar{g} \approx 160$, was wahrscheinlich mit der Größenordnung von g_0 übereinstimmt. Der Wert g_0 wie auch der von η (d. h. von σ) kann durch einen Vergleich mit experimentellen Daten bestimmt werden, und zwar durch Vergleich einerseits mit dem maximalen Wert von Δc (bei $T = T_0$) und andererseits mit der Geschwindigkeit des Anwachsens von Δc in der Nähe von T_0. Bekanntlich wird das Anwachsen von Δc bei Temperaturen, die nur wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes liegen, bemerkbar, während der maximale Wert von Δc bei relativ einfachen Stoffen von der Größenordnung 100 cal/mol und größer sein kann. Hieraus ist ersichtlich, daß der Faktor $e^{-\beta g_0}$ im Integranden von (19b) die Größe Δc (gegenüber ihrem Maximalwert) um annähernd das 100fache verkleinert, wenn $T_0 - T$ gleich, sagen wir, 5 ist. Setzen wir $T_0 = 500$, so erhalten wir $\beta = \frac{\lambda}{kT_0} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0} \approx 3 \cdot 10^{-2}$. Folglich besitzt g_0 die Größenordnung 150. Nehmen wir an, daß bei $T = T_0$ auch $\bar{g}$ nicht größer als dieser Wert ist, so können wir $(\Delta c)_{\max}$ mit Hilfe der Näherungsformel

$$(\Delta c)_{\max} = \frac{N\lambda^2}{kT_0^2} \frac{3}{2} g_0^{7/3} \int_{g_0^{2/3}}^{\infty} e^{-\eta g^{2/3}} d(g^{2/3})$$

bestimmen, die wir aus (19) und (19b) erhalten, wenn wir den Faktor $g^{7/3}$ durch seinen größten Wert im Integrationsintervall ersetzen.

Somit ist
$$(\Delta c)_{\max} = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{\lambda}{kT_0}\right)^2 \frac{g_0^{7/3}}{\eta} e^{-\eta g_0^{2/3}}.$$

Das Produkt Nk ergibt 2 cal/mol, $\left(\frac{\lambda}{kT_0}\right)^2$ ist annähernd gleich 6. Folglich ist der Faktor $\frac{g_0^{7/3}}{\eta} \cdot e^{-\eta g_0^{2/3}}$ von der Größenordnung 10. Zusammen mit $g_0 = 150$ ergibt dies $\eta = 1/3$, was einer Oberflächenspannung von der Größenordnung 1 dyn/cm entspricht.

Diese Zahl hat offensichtlich die richtige Größenordnung. Sie kann auf völlig unabhängigem Wege durch eine Betrachtung der Kristallisationsgeschwindigkeit einer unterkühlten Flüssigkeit überprüft werden (siehe unten). Bedauerlicherweise wurde die Oberflächenspannung zwischen einem Kristall und seiner Schmelze noch niemals unmittelbar gemessen.

§ 4. Kinetik des Kondensationsprozesses und anderer Phasenumwandlungen in metastabilen Systemen

Die Anwendung der thermodynamischen oder statistischen Methoden auf das System $A + B$ in dem metastabilen Zustand, der mit dem Übergang $A \to B$ (bei $\varphi_A > \varphi_B$) verbunden ist, führt zu Ergebnissen, die nur für einen beschränkten Bereich der Molekülkonfigurationen gültig sind, unter Aus-

schluß aller derjenigen Konfigurationen, die der makroskopischen Entwicklung einer stabilen B-Phase entsprechen (siehe Kapitel IV, § 7).

Berücksichtigen wir diese Einschränkungen, so können wir die allgemeinen Ergebnisse des vorigen Paragraphen und insbesondere die Formel (18) für die Anzahl der Keime der Phase B auf die metastabilen Zustände des quasi-homogenen Systems $A + B$ anwenden, wenn wir hierbei alle Keime ausschließen, deren Abmessungen die kritische Größe $g = g^*$ überschreiten, die durch das Maximum des Ausdruckes $\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A) g + \mu \cdot g^{2/3}$, d. h. durch

$$g^* = \left(\frac{2}{3} \frac{\mu}{\varphi_A - \varphi_B}\right)^3 \tag{20}$$

bestimmt ist.

Die Anzahl der kritischen Keime der Phase B ist gleich

$$N_{g^*} = F \left(\frac{N}{F}\right)^{g^*} e^{-\frac{(\Delta\Phi)_{\max}}{kT}}$$

oder annähernd

$$N_{g^*} = N e^{-\frac{\mu g^{*2/3}}{3kT}}. \tag{20a}$$

Gleichung (18) kann man bei $\varphi_A > \varphi_B$ nicht nur auf solche Werte von g anwenden, die kleiner als g^* sind, sondern auch auf solche, die etwas größer als g^* sind. Auf die Werte G, die wesentlich größer als g^* sind, ist sie offensichtlich nicht anwendbar, da eine solche Beschreibung des Systems $A + B$ einem Überwiegen von großen Flüssigkeitstropfen, die durch die Gasphase getrennt bleiben und nicht zur Koagulation fähig sind, entsprechen würde, was der Behandlung dieses Systems als übersättigtem Dampf widerspräche. Die Instabilität dieses Systems kommt in einem allmählichen Wachstum der großen Tropfen auf Kosten der kleinen und insbesondere auf Kosten der einzelnen Dampfmoleküle, d. h. im Kondensationsprozeß, zum Ausdruck. Bei einer Bestimmung der Geschwindigkeit dieses Prozesses ist nicht nur das Wachstum der Tröpfchen mit überkritischen Abmessungen zu berücksichtigen, sondern auch ihre Verdampfung. Ebenso ist nicht nur die Verdampfung der Tröpfchen mit unterkritischen Abmessungen, sondern auch ihr Wachstum zu beachten. Zur Vereinfachung der Berechnung setzen wir voraus, wobei wir anderen Autoren, und zwar insbesondere BECKER und DÖRING[1]) folgen, daß alle Tröpfchen einer bestimmten Größe G, die die kritische etwas überschreitet, sofort nach ihrer Bildung aus dem System ausscheiden und durch eine äquivalente Anzahl $G N_G$ (neuer) einzelner Moleküle ersetzt werden. Unter diesen Bedingungen bleibt die Anzahl der Tropfen beliebiger Abmessungen (einschließlich der Einzelmoleküle) konstant. Mit anderen Worten, der Kondensationsprozeß nimmt in diesem Falle stationären Charakter an, und seine Geschwindigkeit kann durch die Anzahl der

---

[1]) R. BECKER und W. DÖRING, Ann. d. Phys. **24**, 719, 1935; siehe auch R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Zs. f. Phys. Chem. (B) **26**, 100, 1934; **26**, 114, 1934; **26**, 312, 1934; Phys. Z. **36**, 393, 1935; L. FARKAS, Zs. f. Phys. Chem. (A) **125**, 236, 1927.

Tropfen G (oder der diese bildenden Moleküle GN_G) bestimmt werden, die in der Zeiteinheit aus dem System $A + B$ entfernt werden.

Wir wollen nicht nur mit der Möglichkeit des Zusammenfließens kleiner Tropfen in große oder der Spaltung eines großen Tropfens in zwei kleine rechnen, sondern voraussetzen, daß das Wachstum der Tröpfchen durch die Vereinigung eines Moleküls mit ihnen (Kondensation) und ihre Verkleinerung durch Entfernen von ihnen (Verdampfung) erfolgt.

Wir bezeichnen die mittlere Anzahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit von der Oberflächeneinheit eines aus g Molekülen bestehenden Tropfens verdampfen, mit α_g. Das Produkt $s_g \cdot \alpha_g \cdot dt$ stellt folglich die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß ein solcher Tropfen mit der Oberfläche $s_g = 4 \cdot \pi \cdot r_g^2$ eines der ihn bildenden Moleküle in der Zeit dt durch Verdampfung verliert. Analog bezeichnen wir mit $\beta \cdot dt$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß er in der Zeit dt durch Kondensation des Dampfes ein Molekül mehr erhält. Den Koeffizienten β, der die Anzahl Dampfmoleküle darstellt, die in der Zeiteinheit auf der Flächeneinheit kondensieren, können wir als von g unabhängig annehmen und gleich der Anzahl der Gasmoleküle setzen, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit irgendeiner Wand fallen, d. h. wir setzen

$$\beta = n_A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

gemäß § 1 des I. Kapitels.

Befindet sich das System $A + B$ im stabilen Gleichgewicht ($\varphi_A > \varphi_B$), so gelten die folgenden Beziehungen:

$$N_g s_g \alpha_g = N_{g-1} s_{g-1} \beta, \tag{21}$$

die das Prinzip des Gleichgewichtes der Einzelvorgänge ausdrücken. Setzen wir daher den Ausdruck (18) für N_g und N_{g-1} ein, der der Gleichgewichtsverteilung der Flüssigkeitskeime bezüglich ihrer Abmessungen entspricht, so erhalten wir die Beziehung

$$\alpha_g = \frac{F}{N_A} e^{\frac{\varphi_B - \varphi_A + \frac{2}{3}\mu g^{-1/3}}{kT}} \frac{s_{g-1}}{s_g} \beta. \tag{21a}$$

Sie ist im Prinzip für alle g-Werte bis $g = 1$ (da in diesem Falle $s_{g-1} = 0$ ist) anwendbar. Für $g \gg 1$ kann man den Quotienten S_{g-1}/S_g durch 1 ersetzen. Das gleiche gilt auch für das Verhältnis F/N_A, wenn die Gesamtzahl der Tropfen klein bleibt. Schreiben wir den Ausdruck $\frac{2}{3}\mu g^{-1/3}$ in die Form $2\sigma v_B/r_g$ um, so erhalten wir also

$$\alpha_g = \beta e^{\frac{1}{kT}\left(\varphi_B - \varphi_A + 2\sigma \frac{v_B}{r_g}\right)}. \tag{21b}$$

Obwohl dieser Ausdruck für die Verdampfungswahrscheinlichkeit abgeleitet wurde, indem wir von den Bedingungen des stabilen statistischen Gleichgewichtes ausgingen, bleibt er auch für metastabile Zustände, für die $\varphi_B < \varphi_A$ ist, richtig.

Es ist noch zu bemerken, daß der Koeffizient α_g im letzten Falle für Tröpfchen kritischer Abmessungen gleich β ist:

$$\alpha_{g^*} = \beta, \tag{21c}$$

wie dies z. B. aus der THOMSONschen Formel (2) folgt. Dieses Ergebnis kann als unmittelbare Folge der Bedingung (21) im Zusammenhang damit, daß in der Nähe des N_g-Minimums $N_g \approx N_{g-1}$ ist, betrachtet werden.

Ist die ursprüngliche Verteilung der B-Keime hinsichtlich ihrer Abmessungen keine Gleichgewichtsverteilung, so wird sie sich im Verlaufe der Zeit ändern.

Die Geschwindigkeit dieser Änderung kann mit Hilfe der oben gefundenen Ausdrücke für die Koeffizienten α_g und β bei veränderlichen Werten der Anzahlen N_g berechnet werden. Um Mißverständnisse zu vermeiden, wollen wir diese veränderlichen Werte, die einer Nichtgleichgewichtsverteilung entsprechen, mit f_g bezeichnen. Ersetzen wir N_g durch f_g, so müssen wir im allgemeinen auf die Beziehungen (21) verzichten. Der Ausdruck

$$I_g = f_{g-1}\, s_{g-1}\, \beta - f_g\, s_g\, \alpha_g \tag{22}$$

ist hierbei gleich dem Überschuß der Anzahl der Tröpfchen, die infolge des Kondensationsprozesses in der Zeiteinheit aus der Klasse $g - 1$ in die Klasse g übergehen, über die Anzahl der Tröpfchen, die in der gleichen Zeit durch Verdampfung aus der Klasse g in die Klasse $g - 1$ übergehen.

Berücksichtigen wir die Gleichung (21), so können wir den Ausdruck (22) in folgender Form schreiben:

$$I_g = N_{g-1}\, s_{g-1}\, \beta \left(\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g}\right). \tag{22a}$$

Die Geschwindigkeit der Änderung der Tröpfchenzahl in einer gegebenen Klasse wird offensichtlich durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g+1}. \tag{22b}$$

Diese Gleichung stellt die kinetische Grundgleichung unseres Problems dar. Sie wurde von BECKER und DÖRING unter der Voraussetzung einer stationären Verteilung mit der Randbedingung $f_G = 0$ abgeleitet und gelöst.

Lassen wir kleine Werte von g außer acht, so erfahren die in (22a) und (22b) auftretenden Größen bei einer Änderung von g um 1 relativ sehr kleine Änderungen. Somit kann man bei $g \gg g_0$ (wobei g_0 z. B. 10 ist) diese Größen als Funktionen eines stetigen Argumentes g betrachten. Wir berücksichtigen dies, indem wir die Bezeichnung $f(g)$ anstelle von f_g einführen und dementsprechend die endlichen Differenzen in (22a) und (22b) durch die Ableitungen der in ihnen auftretenden Funktionen nach der Veränderlichen g ersetzen. Setzen wir der Kürze halber

$$s(g-1)\,\beta \approx s(g)\,\beta = D(g), \tag{23}$$

so erhalten wir also

$$I(g) = -D(g)\,N(g)\,\frac{\partial}{\partial g}\left[\frac{f(g)}{N(g)}\right], \tag{23a}$$

d. h.

$$I(g) = -D\,\frac{\partial f}{\partial g} + Df\,\frac{\partial \ln N}{\partial g},$$

oder, da $\ln N = \mathrm{const} - \frac{\Delta\Phi(g)}{kT}$ ist,

$$I(g) = -D\,\frac{\partial f}{\partial g} - \frac{Df}{kT}\,\frac{\partial \Delta\Phi(g)}{\partial g}, \tag{23b}$$

wobei

$$\Delta\Phi(g) = (\varphi_B - \varphi_A)\,g + \mu g^{2/3}$$

ist.

Der Ausdruck (23b) ist formal mit dem gewöhnlichen Ausdruck für den Strom der Teilchen identisch, die längs der g-Achse mit der Dichte $f(g)$ verteilt sind, er wird einerseits durch die Diffusion und andererseits durch die Wirkung einer äußeren Kraft F hervorgerufen, der die potentielle Energie $\Delta\Phi(g)$ entspricht. Hierbei hängt die Beweglichkeit q der Teilchen mit dem Diffusionskoeffizienten D über die EINSTEINsche Relation $q = \frac{D}{kT}$ zusammen, während der Diffusionskoeffizient selbst eine durch die Formel (23) gegebene Funktion der Koordinate g darstellt, d. h. es ist

$$D = (4\pi)^{1/3}\, 3^{2/3}\, v_B^{2/3}\, g^{2/3}\, \beta.$$

Setzen wir den Ausdruck (23b) in (22b) ein und ersetzen wir $I_{g+1} - I_g$ durch $\partial I/\partial g$, so erhalten wir folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g}\left(D\,\frac{\partial f}{\partial g}\right) + \frac{1}{kT}\,\frac{\partial}{\partial g}\left(Df\,\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial g}\right). \tag{24}$$

Sie unterscheidet sich von der Diffusionsgleichung im gewöhnlichen Raum nur durch die Abhängigkeit der Konstanten D von g (letztere kann durch eine Inhomogenität des Mediums, in dem die Diffusion erfolgt, nachgebildet werden).

Es ist noch zu bemerken, daß diese Abhängigkeit nur sehr wenig ausmacht gegenüber derjenigen, die durch die Funktion $f(g)$ charakterisiert wird. Wir können sie daher bei einer Näherungslösung des Problems insbesondere dann vernachlässigen, wenn uns die Änderung von $f(g)$ in einem kleinen Intervall, beispielsweise in der Nähe von $g = g^*$, interessiert.

Die obigen Gleichungen erhielt J. B. SELDOWITSCH[1]) in praktisch äquivalenter Form. Sie gestatten, sehr viel einfacher und unmittelbarer eine Näherungslösung des BECKER-DÖRINGschen Problems zu finden, die an Genauigkeit derjenigen in nichts nachsteht, die diese Autoren (nach einer Reihe

---

[1]) J. B. SELDOWITSCH, Zeitschr. f. exp. u. theor. Phys. (Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ) **12**, 525, 1942.

von Näherungen, die letzten Endes in einer Vertauschung der Summation über g mit der Integration bestehen) erhielten.

Die von BECKER und DÖRING betrachtete stationäre Verteilung ($\partial f/\partial t = 0$) ist der Bedingung $I = \text{const}$ äquivalent. Schreiben wir nach SELDOWITSCH I in der Form (23a), so erhalten wir für die Verteilungsfunktion $f(g)$ unmittelbar durch einfache Quadratur

$$f(g) = I N(g) \int\limits_g^G \frac{dg}{D(g)\, N(g)}\,. \tag{25}$$

Die obere Integrationsgrenze wird so gewählt, daß $f = 0$ wird für $g = G$ in Übereinstimmung mit der oben eingeführten Bedingung.

Ersetzen wir $N(g)$ durch $C \cdot e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$, so erhalten wir

$$f(g) = I e^{-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}} \int\limits_g^G \frac{1}{D(g)}\, e^{\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}}\, dg. \tag{25a}$$

Da die Funktion $e^{\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ in der Nähe von $g = g^*$ ein sehr scharfes Maximum besitzt, kann man die Größe $1/D(g)$ unter dem Integralzeichen durch ihren Wert an der Stelle $g = g^*$ ersetzen und $\Delta\Phi$ durch die ersten Glieder seiner Reihenentwicklung nach Potenzen von $g - g^*$, d. h. durch

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{\max} - \frac{1}{2}\gamma (g - g^*)^2, \tag{26}$$

wobei

$$\gamma = -\left(\frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} \tag{26a}$$

ist.

Setzen wir diesen Ausdruck in (25a) ein und führen wir die neue Veränderliche $\xi = g - g^*$ ein, so erhalten wir

$$f(g) = \frac{I}{D(g^*)}\, e^{\frac{\Delta\Phi(g^*) - \Delta\Phi(g)}{kT}} \int\limits_{-(g^* - g)}^{G - g^*} e^{-\frac{\gamma\zeta^2}{2kT}}\, d\zeta\,. \tag{27}$$

Die Größe $\sqrt{kT/\gamma}$ stellt ein Maß für die Breite des Maximums der Funktion $1/N(g)$ in der Nähe von $g = g^*$ dar. Sind die Differenzen $G - g^*$ und $g^* - g$ groß gegenüber $\sqrt{kT/\gamma}$, so kann man die Integrationsgrenzen auf $-\infty$ und $+\infty$ verschieben, was

$$\frac{f(g)}{N(g)} = \frac{I}{C D(g^*)}\, e^{\frac{\Delta\Phi(g^*)}{kT}} \sqrt{\frac{2\pi k T}{\gamma}} = \text{const} \tag{27a}$$

ergibt, wenn wir $e^{-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}}$ durch $N(g)/C$ ersetzen.

Diese Beziehung ist selbstverständlich nur für $g \ll g^* - \sqrt{kT/\gamma}$ richtig. Da bei $g \ll g^*$ die Verteilungsfunktion $f(g)$ mit $N(g)$ übereinstimmen muß, folgt hieraus, daß const $= 1$ ist, d. h., daß sich diese Übereinstimmung über den gesamten Wertebereich für g von 1 bis $g \approx g^* - \sqrt{kT/\gamma}$ erstreckt, während der Quotient f/N bei weiterem Wachsen von g schnell kleiner wird, wobei er bei $g = G$ Null wird (siehe Abb. 47).

Wir bemerken noch, daß an der Stelle $g = g^*$ $f = N/2$ ist. Berücksichtigen wir die Tatsache, daß die Konstante in (27a) gleich 1 ist, so erhalten wir für I folgenden Ausdruck:

$$I = CD(g^*)e^{-\frac{\Delta\Phi(g^*)}{kT}}\sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}} = N(g^*)\,D(g^*)\sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}. \qquad (27\,\text{b})$$

Den Koeffizienten C kann man praktisch der Gesamtzahl N der Moleküle im übersättigten Dampf gleichsetzen.

Der Ausdruck (27b) besitzt einen überaus einfachen physikalischen Sinn. In der Nähe des kritischen Wertes von g wird das zweite Glied in (23b) Null, da dort, nach der Definition von g^*, $(\partial\Delta\Phi/\partial g)_{g^*} = 0$ ist, so daß der Ausdruck für I übergeht in $-D(g^*)\cdot(\partial f/\partial g)_{g=g^*}$. Die Größe $-(\partial f/\partial g_{g=g^*}$ kann man durch den Quotienten $f(g^*)/\Delta g$ ersetzen, wobei Δg die effektive Breite des kritischen Bereiches darstellt, d. h. die Breite der GAUSSschen Kurve, mit der die Kurve $\frac{1}{N(g)} = \frac{1}{C}\cdot e^{\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ in der Umgebung von $g = g^*$ faktisch zusammenfällt. Diese Breite wird durch den Faktor $\sqrt{2\pi kT/\gamma}$ in (27) gemessen. Wir erhalten somit

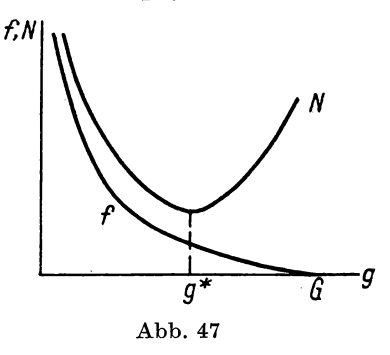


Abb. 47

$$I = \frac{D(g^*)\,f(g^*)}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\gamma}}},$$

was mit (27b) übereinstimmt.

Benutzen wir den Ausdruck $-(\varphi_A - \varphi_B)\cdot g + \mu\cdot g^{2/3}$ für $\Delta\Phi$, so erhalten wir

$$\gamma = -\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} = \frac{2}{9}\,\mu\, g^{*-4/3},$$

oder, da $\varphi_A - \varphi_B = \frac{2}{3}\cdot\mu\cdot g^{*-1/3}$ ist,

$$\gamma = \frac{\varphi_A - \varphi_B}{3g^*}. \qquad (28)$$

Setzen wir diesen Wert in (27b) ein und ersetzen wir $\Delta\Phi\,(g^*)$ durch $\frac{4\pi}{3}\cdot\sigma\cdot r^{*2}$, so erhalten wir folgenden endgültigen Ausdruck für die Relativgeschwindigkeit der Kondensation des übersättigten Dampfes (in $\sec^{-1}$ pro Molekül):

$$\frac{Q}{N} = \frac{I g^*}{C} = e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}}\, 2 r^{*2}\,\frac{p}{kT}\sqrt{\frac{\varphi_A - \varphi_B}{3m}}\; g^*. \tag{28a}$$

Dieser Ausdruck stimmt praktisch mit dem überein, den BECKER und DÖRING erhielten.

Der kritische Wert des Radius wird durch die Formel (1a) bestimmt, d. h. es ist

$$r^* = \frac{2\sigma v_B}{\varphi_A - \varphi_B},$$

während die Differenz der Potentiale bei überkomprimiertem Dampf der gegebenen Temperatur T durch die Formel

$$\varphi_A - \varphi_B = kT \ln\frac{p}{p_\infty}$$

und bei gegenüber der Kondensationstemperatur T_0, die dem gegebenen Druck entspricht, unterkühltem Dampf durch die Formel

$$\varphi_A - \varphi_B = \int\limits_T^{T_0} \frac{\lambda}{T}\, dT \approx \frac{\lambda}{T_0}\,(T_0 - T)$$

ausgedrückt werden kann.

Zur Illustration der vorstehenden Ergebnisse betrachten wir einige Zahlen, die sich auf die Kondensation von Wasserdampf bei Zimmertemperatur ($T = 300°$) beziehen. Im Falle einer Übersättigung $p/p_\infty = e = 2{,}7\ldots$ erhalten wir $\varphi_A - \varphi_B = kT$ und folglich, da $\sigma = 70$ dyn/cm und $v_B = 3\cdot 10^{-23}\,\mathrm{cm}^3$ ist,

$$r^* \approx 10^{-7}\,\mathrm{cm}.$$

Der entsprechende Wert von g^* hat die Größenordnung 100. Wir erhalten ferner $\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT} = 150$, d. h. $e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}} \approx 10^{-63}$ und folglich

$$\frac{Q}{N} = 10^{-72}\, n_{A\infty},$$

worin $n_{A\infty} = \frac{p_\infty}{kT}$ die Konzentration des übersättigten Dampfes ist.

Somit ist die Kondensationsgeschwindigkeit für den betrachteten Übersättigungsgrad verschwindend klein. Betrachten wir einen Übersättigungsgrad, der gleich dem Quadrat des vorigen ist ($\ln p/p_\infty = 2$, $p/p_\infty \approx 7$), so ist der kritische Wert von r halb so groß wie der vorige. Dies führt jedoch zu einer ungeheuren Vergrößerung des Exponentialgliedes $e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}}$, nämlich von 10^{-63} auf 10^{-16}. Der entsprechende Wert von Q/N ist dann von der Größen-

ordnung 10^{-25}. Eine etwas genauere Rechnung führt zu einem Wert, der den vorstehenden um einige Größenordnungen übersteigt, so daß eine Übersättigung in der Größenordnung von 6 hinreichend dafür ist, daß die Kondensation praktisch unmittelbar erfolgt. Diese Ergebnisse stimmen überein mit Versuchen von VOLMER und FLOOD über die Kondensation von übersättigtem Wasserdampf, der sorgfältig von allen fremden Beimischungen, die als Kondensationskerne hätten wirken können, befreit wurde.

Es ist noch zu bemerken, daß wegen der Kleinheit des kritischen Radius der Keimtropfen, die man aus der oben dargelegten Theorie erhält, diese Theorie nur als eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit zu betrachten und einer Reihe von Korrekturen zu unterziehen ist, die mit der Berücksichtigung des diskreten Charakters der Veränderlichen g im Bereich kleiner Werte der letzteren zusammenhängen. Hierbei muß die Oberflächenspannung σ in den Ausdrücken für r^* und $\Delta\Phi^*$ durch einen größeren Wert ersetzt werden, der der Oberflächenenergie w nahekommt.

Wir wollen nicht bei einer ausführlicheren Betrachtung dieser Ergänzungen der Theorie verweilen, sondern jetzt erklären, wie sie für eine Anwendung auf den entgegengesetzten Prozeß des Aufsiedens (der Kavitation) einer überhitzten (unterkomprimierten oder gedehnten) Flüssigkeit zu ändern ist.

Wir wollen im folgenden unter f_g die Anzahl der Gasbläschen verstehen, die g Moleküle beim Gleichgewichtsdruck p_∞ enthalten, und mit N_g die Größe f_g für den Fall der Gleichgewichtsverteilung bezeichnen.

Da das Anwachsen von g in diesem Falle mit einem Verdampfen der Flüssigkeit und die Verkleinerung von g mit einer Kondensation von Dampf verbunden ist, sind die Koeffizienten β und α_g in Gleichung (21) und im Ausdruck (22) für den Bläschen-„Strom“ in Richtung wachsender Abmessungen ($g - 1 \to g$) miteinander zu vertauschen. Wir erhalten somit anstelle von (22a)

$$I_g = N_{g-1}\, s_{g-1}\, \alpha_{g-1} \left(\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g} \right)$$

usw. Dies führt uns auf Gleichungen genau der gleichen Form wie früher mit einem anderen Wert für den Diffusionskoeffizienten, nämlich:

$$D(g) = s(g)\,\alpha_g. \tag{29}$$

Nach der abgeänderten Gleichung (21) und der allgemeinen Beziehung (17) gilt

$$\alpha_g = \beta\, \frac{N_g s_g}{N_{g-1} s_{g-1}} = \frac{\beta s_g}{s_{g-1}} \frac{N_A}{F}\, e^{-\frac{\varphi_B - \varphi_A + \frac{2}{3}\mu g^{-1/3}}{kT}},$$

wobei sich die Indizes A auf die Flüssigkeit und B auf die Gasphase beziehen, oder mit hinreichender Genauigkeit

$$\alpha_g = \beta e^{-\frac{\varphi_B - \varphi_A + \frac{2}{3}\mu g^{-1/3}}{kT}}, \tag{29a}$$

wobei β den früheren Wert hat.

Wir erinnern daran, daß $\varphi_A - \varphi_B = -\frac{2}{3} \cdot \mu \cdot g^{*-1/3}$ ist; wir können daher den vorigen Ausdruck in die Form

$$\alpha_g = \beta e^{-\frac{2\mu}{3kT}(g^{-1/3} - g^{*-1/3})} \tag{29b}$$

umschreiben.

Die Verkleinerung des Koeffizienten α_g mit abnehmendem g erklärt sich somit auf die gleiche Weise wie seine Vergrößerung im entgegengesetzten Falle der Verdampfung kleiner Tropfen, nämlich durch die Verkleinerung der Verdampfungsenergie um $2\sigma v/r$ im ersten Falle und durch ihre Vergrößerung um den gleichen Betrag im zweiten Falle infolge der negativen Krümmung der Oberfläche (v bezeichnet in beiden Fällen das Volumen, das von einem Molekül in der flüssigen Phase eingenommen wird). Wir bemerken noch, daß für die Bläschen mit den kritischen Abmessungen $\alpha_g = \beta$ ist, ebenso wie dies für Tröpfchen mit den kritischen Abmessungen gilt.

Die Kavitationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit oder ihr Aufsieden kann ganz genauso berechnet werden wie die Kondensationsgeschwindigkeit von Dampf. Die Abhängigkeit des Koeffizienten D von g kann dadurch bestimmt werden, daß man das Produkt $D(g)N(g) = s(g) \cdot \alpha(g)N(g)$ im Nenner des Integranden in (25) durch $s(g+1)\beta \cdot N(g+1)$ ersetzt, was für $g^* \gg 1$ praktisch nichts ändert. Wir kommen somit zu der früheren Formel (27b) für I mit einem anderen Wert für γ, der übrigens wieder nach der Formel (28) mit vertauschten Indizes A und B bestimmt wird.

Als Beispiel betrachten wir wieder Wasser. Befindet es sich unter normalem Druck, aber um einige Grade über die Normal-Siedetemperatur $T_0 = 373°K$ erhitzt, so ist der kritische Radius der Keimbläschen gleich $4 \cdot 10^{-3}$ cm (siehe Formel (5), § 1). Dies gibt $\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT} = 8 \cdot 10^{10}$ und entspricht einem verschwindend kleinen Wert der Größe

$$N_{g^*} = Ce^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}}.$$

Wir sehen also, daß das Sieden nur bei unvergleichlich viel stärkeren Überhitzungen, denen Werte für r^* in der gleichen Größenordnung 10^{-7} (oder auch $5 \cdot 10^{-8}$) wie früher entsprechen würden, mit merklicher Geschwindigkeit beginnen kann. Da r^* der Differenz $T - T_0$ umgekehrt proportional ist, würde das bedeuten, daß die erforderliche Überhitzung die Größenordnung 1000° erreichen müßte. Es ist natürlich klar, daß unter solchen Bedingungen der Näherungsausdruck (5b) für r^* als Funktion von T unzulänglich wird. Ersetzen wir ihn durch die genauere Formel (5a) und schreiben wir diese in Form der Gleichung $\frac{T_0}{T} \cdot \ln \frac{T}{T_0} = \frac{2\sigma k T_0}{rp\lambda}$, deren linke Seite bei $T/T_0 = e = 2{,}7\ldots$ ein Maximum erreicht, so sehen wir, daß diesem Überhitzungsgrad der Flüssigkeit ein minimaler Wert von r^* entspricht, der bei $p = 1$ at im Falle von Wasser $4 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt, d.h. einer verschwindend kleinen Siedegeschwindigkeit entspricht. Dieses Ergebnis ist nicht genau (da es auf der Vor-

aussetzung beruht, daß λ von T unabhängig ist). Trotzdem können wir daraus folgern, daß Wasser (und ebenso auch andere Flüssigkeiten) bei normalem Druck und beim Fehlen irgendwelcher anderer Umstände, die das Aufsieden (die Kavitation) erleichtern, nicht durch eine mäßige Überhitzung zum Sieden gebracht werden könnte. Die Tatsache, daß in Wirklichkeit eine sehr geringe Überhitzung einer Flüssigkeit ausreicht, um sie zum Sieden zu bringen, beweist, daß Faktoren, die das Aufsieden erleichtern (die den Kondensationskernen im Falle des übersättigten Dampfes entsprechen), faktisch in jeder beliebigen Flüssigkeit vorhanden sind (siehe den folgenden Paragraphen). Beim Fehlen solcher Faktoren könnte ein Aufsieden nur durch Anwendung großer negativer Drucke hervorgerufen werden, die lokale Risse in der Flüssigkeit (Kavitation) erzeugen können. Formel (4a) zeigt, daß es zur Verkleinerung des kritischen Radius der Keimbläschen auf 10^{-7} cm bei einer Temperatur von 100° C (der $p_\infty = 10^6$ dyn/cm² entspricht) notwendig ist, einen negativen Druck der Größenordnung 10^9 dyn/cm² $= 100$ at anzuwenden, der etwa 1/10 des maximalen negativen Druckes entspricht, dem eine Flüssigkeit, ohne zu zerreißen, unterworfen werden kann, wenn man die heterophasigen Fluktuationen nicht berücksichtigt.

Wir sehen somit, daß die Theorie der Kondensation eines übersättigten Dampfes und insbesondere des Aufsiedens einer überhitzten Flüssigkeit ein rein formales Schema ist, das nur eine sehr begrenzte Bedeutung für das Verständnis der wirklichen Erscheinungen besitzt, wenn man die Faktoren nicht berücksichtigt, die diese Prozesse fördern und die praktisch immer vorhanden sind.

§ 5. Die Rolle fester Oberflächen und fremder fester Teilchen in den Prozessen der Kavitation von Flüssigkeiten und der Kondensation von Dampf

Wir betrachten zunächst die Ursachen, die eine Herabsetzung der Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten hervorrufen und die Möglichkeit des Aufsiedens bei relativ geringen Überhitzungen geben.

Es ist gut bekannt, daß in einer siedenden Flüssigkeit Dampfbläschen entstehen, und zwar in der Regel nicht im Innern der Flüssigkeit, sondern auf der Oberfläche der sie begrenzenden festen Wände. Diese Tatsache erklärt sich offensichtlich dadurch, daß die freie Oberflächenenergie $\sigma_{1,0}$ der Flüssigkeit gegen den Dampf wesentlich größer ist, als die freie Energie der Oberfläche $\sigma_{1,2}$ an ihrer Begrenzung gegen den festen Körper oder, richtiger, daß die Größe

$$\Delta\sigma = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{1,2},$$

die gleich der Arbeit ist, die pro Flächeneinheit aufgewandt werden muß, um die Flüssigkeit von der festen Wand zu trennen, wesentlich kleiner[1]) als $2 \cdot \sigma_{1,0}$ ist, d. h. als die Arbeit, die zur Trennung eines Teilchens der betrachteten Flüssigkeit vom anderen längs der gleichen Fläche aufgewandt werden muß. Dieser Standpunkt wird durch die Tatsache bestätigt (die bereits im III. Kapitel, § 1, erwähnt wurde), daß flüssiges Quecksilber, welches ein zugeschmol-

[1]) Im russischen Original steht fälschlich „größer". (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

zenes Glasgefäß ausfüllt, bei einer Dehnung durch Abkühlung (infolge seiner Adhäsion an den Wänden des Gefäßes und wegen des größeren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers gegenüber dem Glas) niemals im Inneren zerreißt, sondern schließlich bei einem negativen Druck in der Größenordnung Hunderter von Atmosphären an irgendeinem besonders schwachen Punkte von der Gefäßwand abreißt. Die Adhäsion der Flüssigkeit an einer festen Oberfläche, die durch die Größe $\Delta\sigma$ gemessen wird, kann durch eine monomolekulare Schicht irgendeines oberflächenaktiven Stoffes oder durch einen dünnen Fettfilm, der an dieser Oberfläche adsorbiert ist oder sie bedeckt, herabgesetzt werden. Solche „Verunreinigungen" müssen sorgfältigst entfernt werden, um eine mehr oder weniger haltbare Adhäsion einer Flüssigkeit an den Gefäßwänden und damit einen mehr oder weniger großen Überhitzungsgrad der Flüssigkeit zu erhalten.

Sind solche Verunreinigungen nicht gleichmäßig auf die gesamte Oberfläche verteilt, sondern in verschiedenen isolierten Bereichen derselben konzentriert, so beginnt die Kavitation (das Aufsieden) der Flüssigkeit bei einer Dehnung oder Erwärmung gerade in diesen Bereichen. Dabei können sich die entstehenden Risse (nicht in der Form von Bläschen, sondern eher in der von flachen Linsen) schnell über die ursprünglichen Grenzen hinweg ausdehnen, ebenso wie dies beim spröden Bruch fester Körper unter dem Einfluß relativ kleiner Zugspannungen erfolgt, und zwar beim Vorhandensein von embryonalen Rissen, die sich infolge der an ihren Rändern konzentrierten Überspannungen laufend verbreitern und vertiefen (GRIFFITH, JOFFE).

Die Rolle solcher Keimrisse können nicht nur schwache Stellen mit kleinen Werten von $\Delta\sigma$, sondern auch kleine Bläschen irgendeines Gases spielen, das (im absorbierten Zustand) in der Flüssigkeit selbst oder in den Gefäßwänden enthalten ist. Solche Bläschen entstehen bei längerem Stehen spontan auf dem Boden und an den Wänden eines Glases mit Wasser. Es ist übrigens zu beachten, daß die Keimbläschen zunächst an solchen Stellen der Wände, die besonders kleine Werte von $\Delta\sigma$ aufweisen, durch Wärmefluktuationen entstehen werden. Bezeichnen wir mit ϑ den Kontaktwinkel des Bläschens[1]), so gilt nach der Formel von NEUMANN

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} \cos \vartheta$$

oder, nach der Definition von $\Delta\sigma$,

$$\Delta\sigma = \sigma_{2,0} (1 - \cos \vartheta) .$$

Hieraus geht hervor, daß der Kontaktwinkel für $\Delta\sigma = 0$ ebenfalls Null wird (völlig ebenes Bläschen). Dieser Fall entspricht einer Nichtbenetzung der festen Wand durch die betrachtete Flüssigkeit. Die Nichtbenetzung kann übrigens noch vollständiger sein, nämlich bei negativen Werten von $\Delta\sigma$. Man darf aber nicht glauben, daß das Abreißen der Flüssigkeit von den Wänden in diesem Falle ohne die Wärmefluktuationen (d. h. ohne Hilfe der Wärmebewegung) erfolgen kann. Zum Abreißen der Flüssigkeit von der Wand

---

[1]) Gezählt von der freiliegenden Oberfläche der Wand zum Rande des Bläschens.

längs eines Kreises mit dem Radius r ist nämlich eine Arbeit zu leisten, die gleich der Summe von $\pi r^2 \cdot \Delta\sigma$ und der freien Energie der Kontur des entstehenden Bläschens $2\pi r \cdot \alpha$ ist, worin α die lineare Spannung dieser Kontur angibt. Letztere Größe ist im allgemeinen positiv, so daß auch in dem Falle, wenn $\Delta\sigma < 0$ ist, die Bildungsarbeit des Bläschens so lange positiv bleibt, wie sein Radius hinreichend klein ist. Der größte Wert dieser Arbeit entspricht dem kritischen Wert des Radius, der durch die Formel $r^* = \alpha/|\Delta\sigma|$ definiert ist, und wird gleich $\pi\alpha^2/|\Delta\sigma|$, worin $|\Delta\sigma|$ anstelle von $-\Delta\sigma$ gesetzt wurde. Hieraus folgt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines lebensfähigen Bläschens mit überkritischen Abmessungen durch den Mechanismus der heterophasigen Fluktuationen — analog dem Prozeß, den wir oben für den Fall des Entstehens von Keimtröpfchen in übersättigtem Dampf betrachteten — proportional $e^{-\frac{\pi\alpha^2}{|\Delta\sigma| kT}}$ ist. Es ist jedoch zu bemerken, daß, wenn die Temperatur T unterhalb der Siedetemperatur liegt, das Wachstum des entstandenen Bläschens mehr oder weniger schnell aufhört, nämlich dann, wenn der Druck des das Bläschen ausfüllenden Gases kleiner als der äußere Druck ist.

Die Ausscheidung fremder Gase, die in der Flüssigkeit oder in den Wänden des sie enthaltenden Gefäßes gelöst sind, stellt einen Prozeß dar, der dem Vorgang des Aufsiedens der Flüssigkeit ganz ähnlich ist und faktisch dieses Aufsieden fördert. Sein Zusammenhang mit den Vorerscheinungen des Siedens wird verdeutlicht durch das schroffe Anwachsen der Absorption (Streuung) von Ultraschallwellen bei ihrer Ausbreitung in einer Flüssigkeit, die große Mengen gelöster Gase enthält, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkt nähert. Diese Absorption wird durch die Streuung der Wellen an embryonalen Bläschen hervorgerufen, die innerhalb der Flüssigkeit an der Oberfläche der in ihr enthaltenen Staubkörnchen oder anderer kolloidaler Teilchen entstehen.

Es ist zu bemerken, daß die Kavitation und insbesondere die Oberflächenkavitation durch intensive Ultraschallwellen stark erleichtert wird, da mit letzteren das Auftreten negativer Drucke sehr großen Betrages (die mit positiven abwechseln) verbunden ist.

Da die Berührungsfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper in der Regel das Zentrum einer elektrischen Doppelschicht ist (deren diffuse Seite sich in der Flüssigkeit befindet), muß die Oberflächenkavitation, die ja mit einer schnellen Trennung der entgegengesetzt geladenen Hälften dieser Schicht voneinander verbunden ist, vom Auftreten hoher Potentialdifferenzen begleitet sein. Diese entsprechen elektrischen Feldern der gleichen Größenordnung ($\approx 10^7$ V/cm) wie die, die ursprünglich in der Berührungsfläche konzentriert waren. Ist die Dicke der Gaslinse, die sich am Ort des Abreißens der Flüssigkeit von der Wand bildet, um ein Mehrfaches größer als die freie Weglänge der Elektronen in dem Gase, das sie ausfüllt, so springen durch die Linse Ladungen über. Die Tatsache, daß solche elektrischen Mikroentladungen tatsächlich in der Flüssigkeit im Ergebnis von Kavitationen erfolgen, die durch intensive Ultraschallschwingungen hervorgerufen sind, wurde bisher nicht unmittelbar experimentell festgestellt. Der Versuch zeigt

jedoch, daß in einer Flüssigkeit unter der Einwirkung von Ultraschallwellen verschiedene chemische Reaktionen erfolgen (Bildung von atomarem Sauerstoff, von Wasserstoffsuperoxyd usw.), die man gemäß dem dargelegten Standpunkt als unmittelbare Folge der elektrischen Entladungen in den Gasbläschen oder als Ergebnis der photochemischen Wirkung ultravioletter Strahlen, die bei diesen Entladungsvorgängen emitiert werden, betrachten kann[1]). Die Rolle der Gefäßoberfläche können auch die Oberflächen von Staubkörnern oder von irgendwelchen kolloidalen Teilchen spielen, die in der Regel in jeder Flüssigkeit suspendiert sind und zu deren Beseitigung eine sehr sorgfältige Reinigung erforderlich ist.

Man nimmt gewöhnlich an, daß solche Teilchen als Kerne für den Prozeß des Aufsiedens aus dem gleichen Grunde dienen können, wie im Falle des Kondensationsprozesses von übersättigtem Dampf, d. h. wegen ihrer relativ großen Abmessungen [die ein vorheriges „unterkritisches" Stadium der embryonalen Bläschen oder Tröpfchen ersparen (siehe unten)]. Entsprechend unserem Gesichtspunkt spielen diese Abmessungen keine wesentliche Rolle, und die Wirksamkeit der kolloidalen Teilchen im Sinne einer Erleichterung des Aufsiedens oder der Kavitation einer Flüssigkeit an der Oberfläche der Teilchen wird durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der letzteren, in erster Linie durch die Größe der Adhäsion oder der „Benetzung" $\Delta\sigma$, bestimmt.

Wir kommen nun zur Betrachtung der Faktoren, die die Kondensation von übersättigtem Dampf erleichtern. Daß die übliche Deutung der Rolle der Staubpartikel und der kolloidalen Teilchen, die diese Rolle nur auf den Einfluß der geometrischen Abmessungen zurückführt, unrichtig ist, geht daraus hervor, daß die Kondensation des übersättigten Dampfes in der Regel an solchen Teilchen und nicht an den Gefäßwänden beginnt, obgleich diese Wände doch eben sind, d. h. Teilchen mit einem unendlichen Radius entsprechen. Hier besitzt wieder die Größe $\Delta\sigma$ grundlegende Bedeutung. Ist sie positiv, d. h. benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche des festen Körpers (der Gefäßwände oder der Staubpartikel), so wird diese Oberfläche sofort von einer monomolekularen Gasadsorptionsschicht bedeckt, die hierauf zu einem dünnen flüssigen Film verdichtet wird. Jedoch ist auch in diesem Falle, auch bei ebener oder konkaver Oberfläche, ein gewisser Übersättigungsgrad des Dampfes dafür notwendig, daß der Film zu weiterem unbegrenzten Dickenwachstum fähig ist. Im Falle $\Delta\sigma < 0$ ist natürlich zur Bildung eines lebensfähigen Films ein bedeutender Übersättigungsgrad erforderlich.

Dies wird, grob gesprochen, dadurch erklärt, daß der Wirkungsbereich der Molekularkräfte tatsächlich größer ist als der Abstand zwischen benachbarten Molekülen in festen oder flüssigen Körpern. Daher ist die Verdampfungsenergie (bezogen auf ein Molekül) bei einem dünnen Film kleiner als bei einem dicken. Die Filmdicke h spielt somit in bezug auf die Ver-

[1]) Diese Theorie legte ich ursprünglich in einer etwas anderen Form dar, die auf einer Berücksichtigung allein der Volumenkavitationen basierte; siehe J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica, USSR **12**, 317, 1940.

dampfungsenergie und folglich auch auf den Druck des gesättigten Dampfes eine Rolle, die der des Tröpfchenradius in der statistischen Behandlung von THOMSON, die von mir im § 1 angeführt wurde, analog ist.

Eine quantitative Abschätzung des Einflusses von h auf die Verdampfungsenergie können wir wie folgt erhalten:

Die potentielle Energie $U(h)$ eines Moleküls in der äußeren (Oberflächen)-Schicht eines dünnen Films ist gleich der Energie $U(\infty)$ eines Moleküls in der Oberflächenschicht einer unendlich dicken Flüssigkeit, vermindert um die Energie $U(\infty, h)$ eines Moleküls der gleichen Flüssigkeit im Abstand h von ihrer Oberfläche. Die Größe $U(\infty)$ gibt offensichtlich den normalen Wert der latenten Verdampfungswärme an, während die Größe $U(\infty, h)$ gemäß Formel (11a) des vorigen Kapitels in der Form

$$U(\infty, h) = \frac{\gamma}{h^\mu} = U(\infty)\frac{\delta^\mu}{h^\mu}$$

dargestellt werden kann, und zwar dann, wenn die potentielle Energie zweier Moleküle der $(\mu + 4)$-ten Potenz ihres gegenseitigen Abstandes δ umgekehrt proportional ist. Dieser Ausdruck berücksichtigt die Molekularkräfte, die durch das Vorhandensein der festen Oberfläche verursacht sind, nicht; man kann sie bewußt vernachlässigen, wenn die letztere nicht durch die Flüssigkeit benetzt wird.

Es gilt folglich

$$U(h) = U_\infty\left(1 - \frac{\delta^\mu}{h^\mu}\right). \tag{30}$$

Dieser Ausdruck ist dem Ausdruck (3) für die Verdampfungsenergie (eines Moleküls) bei einem Tropfen mit dem Radius r:

$$U_r = U_\infty - \frac{2\sigma v_B}{r},$$

ähnlich, der in der Form

$$U_r = U_\infty\left(1 - \frac{\delta}{r}\right)$$

geschrieben werden kann, da die Größe $2\sigma v_B$ praktisch gleich U_∞ ist. Hieraus folgt, daß zur Kondensation eines Stoffes, der die Gefäßwände oder die Oberfläche der Staubkörner, die in seinem Dampf enthalten sind, im flüssigen Zustand nicht oder nur schlecht benetzt, ein gewisser Übersättigungsgrad erforderlich ist, ebenso wie bei dem reinen Volumenmechanismus, der in der Theorie von THOMSON-VOLMER betrachtet wird. Hierbei ist das Verhältnis δ/r in der Formel von THOMSON durch $(\delta/r)^\mu$ zu ersetzen, wobei im Falle LONDONscher Kräfte $\mu = 2$ ist[1]).

Da der Dampfdruck im Zustand des statistischen Gleichgewichtes durch die Verdampfungsenergie U und die Temperatur mit Hilfe der Formel

$$p = \text{const}\, T\, e^{-\frac{U}{kT}}$$

[1]) Im Original steht $\mu = 3$. Es ist aber nach Kap. VI, § 4, dessen Ableitungen ja hier benutzt werden, $\mu = m - 4$, und für LONDONsche Kräfte gilt $m = 6$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.).

ausgedrückt wird, ist der Dampfdruck im Falle eines dünnen Films größer als der normale Wert p_∞. Dies wird durch die Formel

$$p_h = p_\infty e^{\frac{U_\infty \delta^\mu}{k T h^\mu}}$$

oder

$$\ln \frac{p_h}{p_\infty} = \frac{U_\infty \delta^\mu}{k T h^\mu} \tag{31}$$

ausgedrückt, die der THOMSONschen Formel (2) analog ist.

Ebenso wie im letzten Falle ist das Gleichgewicht zwischen dem Dampf und dem Film instabil gegenüber Änderungen der Filmdicke. Ein Film, dessen Dicke kleiner als der kritische Wert h^* ist, der dem Druck p des übersättigten Dampfes entspricht, ist bestrebt, noch dünner zu werden (da seine Verdampfungsgeschwindigkeit α_h größer als die Kondensationsgeschwindigkeit β des Dampfes ist), während ein dickerer Film ($h > h^*$) bestrebt ist, seine Dicke weiter zu vergrößern ($\alpha_h < \beta$).

Um die Wechselwirkung der Flüssigkeits- (oder Dampf-) Moleküle mit den Molekülen des festen Körpers zu berücksichtigen, wenn seine Oberfläche von der betrachteten Flüssigkeit gut benetzt wird, ist die Größe $\frac{\gamma}{h^\mu}$ durch die Differenz $\frac{\gamma}{h^\mu} - \frac{\gamma'}{h^{\mu'}}$ zu ersetzen, in der das zweite Glied die potentielle Energie der Kräfte, die von den Teilchen des festen Körpers ausgehen, im Abstand h von seiner Oberfläche charakterisiert. Der Ausdruck (30) für die Verdampfungsenergie ist somit durch den allgemeineren Ausdruck

$$U(h) = U_\infty \left(1 - \frac{\delta^\mu}{h^\mu} + \varepsilon \frac{\delta^{\mu'}}{h^{\mu'}}\right)$$

zu ersetzen, worin ε ein Zahlenfaktor ist, der gleich dem Quotienten aus der Adsorptionsenergie eines Flüssigkeits- (oder Gas-) Moleküls auf der Oberfläche des festen Körpers und der Verdampfungsenergie U_∞ ist. Für $\mu' = \mu$ ist die Einführung des Zusatzgliedes in den Ausdruck für U, das die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle mit dem festen Körper charakterisiert, einer gewissen Verkleinerung des Abstandes δ, der sich auf die für sich allein betrachtete Flüssigkeit bezieht, äquivalent. Ist $\varepsilon < 1$, was offensichtlich einer guten Benetzung entspricht, so ist eine Übersättigung des Dampfes bei Anwesenheit fester Wände entweder überhaupt unmöglich oder es wird ein Sättigungsgrad erreicht, der im Sinne der Formel von THOMSON Flüssigkeitstropfen mit einem kritischen Radius entspricht, der dem Radius der Staubkörnchen gleich ist, die als Kondensationskerne dienen.

Es ist noch zu bemerken, daß im letzten Falle, wie auch beim Fehlen von Kernen und Wandeffekten, in die Formel von THOMSON eine Korrektur einzuführen ist, die die Abhängigkeit der Verdampfungsenergie vom Tropfenradius genauer berücksichtigt (der Ausdruck $4\pi r^2 \sigma$ für die freie Oberflächenenergie gilt für große Tropfen).

Es ist nicht schwer zu zeigen, daß das thermodynamische Potential eines Films mit der Dicke h, bezogen auf die Flächeneinheit einer ebenen Oberfläche, die nicht benetzt wird, durch die Formel

$$\Phi_B = \frac{h}{v_B}\varphi_B - \frac{1}{\mu - 1}\frac{U_\infty}{v_B}\frac{\delta^\mu}{h^{\mu-1}} \tag{32}$$

ausgedrückt wird, worin $h/v_B = N_B$ die Anzahl der Moleküle (pro Flächeneinheit) im Film und φ_B das Potential eines Moleküls bei $h = \infty$ darstellen. Addieren wir diesen Ausdruck zum thermodynamischen Potential der gasförmigen Phase, die aus $N_A = N - N_B = N - h/v_B$ Molekülen (pro Flächeneinheit) besteht, so erhalten wir

$$\Delta\Phi(h) = \Phi_A + \Phi_B - \Phi_A^0 = \frac{h}{v_B}(\varphi_B - \varphi_A) - \frac{1}{\mu - 1}\frac{U_\infty}{v_B}\frac{\delta^\mu}{h^{\mu-1}}. \tag{32a}$$

Im Falle übersättigten Dampfes ($\varphi_B < \varphi_A$) besitzt dieser Ausdruck für

$$\varphi_B - \varphi_A + U_\infty\frac{\delta^\mu}{h^\mu} = 0 \tag{33}$$

ein Maximum. Diese Bedingung ergibt bei Differentiation nach p bei $T = \text{const}$ unter Berücksichtigung von $v_A = kT/p$ eine Gleichung, die mit (31) übereinstimmt.

Der Verlauf des Kondensationsprozesses von übersättigtem Dampf an einer ebenen Oberfläche kann kurz wie folgt beschrieben werden:

Die Oberfläche der Gefäßwand bedeckt sich mit einem Flüssigkeitsfilm unterschiedlicher Dicke. Diese Dicke verändert sich im Laufe der Zeit unregelmäßig (fluktuiert), bis sie schließlich an irgendeiner Stelle den kritischen Wert h^* erreicht, der durch die Gleichung (33) definiert ist. Dann geht das weitere Dickenwachstum mehr oder weniger monoton und in beschleunigtem Tempo vor sich. Der relative Anteil der Gesamtoberfläche, der von einem Film mit einer Dicke zwischen h und $h + dh$ bedeckt wird, ist proportional zu $e^{-\frac{\Delta\Phi(h)}{kT}} \cdot dh$, wobei $\Delta\Phi(h)$ nach Formel (32a) bestimmt wird. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Kondensation durch Kontakt (d. h. an der Wand) dem kleinsten Wert des Exponentialfaktors proportional, der dem Maximum von $\Delta\Phi$, d. h.

$$(\Delta\Phi)_{\max} = \frac{\mu}{\mu - 1}\frac{U_\infty}{v_B}\frac{\delta^\mu}{h^{*\mu-1}},$$

entspricht.

Diese Betrachtungen können durch die Instabilität der Filme in einem bestimmten Dickenbereich, der von ihnen unstetig übersprungen werden muß, etwas kompliziert werden. Bei kleinen Staubkörnchen und kolloidalen Teilchen wird die Situation ferner durch deren Krümmung $1/r$ kompliziert, die einen Faktor darstellt, der in der gleichen Richtung wirkt wie die „Dünne" des Films $1/h$.

Enthalten die Staubteilchen einen Stoff, der in der flüssigen Phase löslich ist, so wird der Dampfdruck an den Keimtröpfchen nach dem Gesetz von RAOUL verkleinert. Entsprechend verkleinert sich auch der zur Kondensation des Dampfes notwendige Übersättigungsgrad. In verschiedenen Fällen kann diese Übersättigung sogar negativ werden, d. h. Dampf kann zu Nebel kondensieren, auch wenn er nicht gesättigt ist. Dies ist offensichtlich manchmal bei der Kondensation von Wasserdampf in der Atmosphäre der Fall, wenn sie Staubkörnchen verschiedener gut löslicher Salze enthält (die wahrscheinlich aus dem Meere stammen).

Als Kondensationskerne für Wasserdampf können bekanntlich auch Ionen dienen, insbesondere negative. Nach LOEB[1]) sind die Ionen nicht die Ausgangspunkte für die Bildung der Keime der flüssigen Phase (wie es gewöhnlich angenommen wird), sondern sie vereinigen sich mit den Keimen erst, nachdem diese eine bestimmte Größe erreicht haben, wobei sie diese bisher unterkritische Größe ($r^* > r$) in eine überkritische ($r^* < r$) verwandeln[2]). Diese Keime werden dadurch in einer relativ frühen Periode ihrer Entwicklung stabilisiert.

Nach der alten Theorie von THOMSON wurde die elektrische Stabilisierung von Flüssigkeitstropfen in übersättigtem Dampf unter der Voraussetzung erklärt, daß ihre Ladung e gleichmäßig auf ihre Oberfläche verteilt sei. Unter diesen Bedingungen wächst die Oberflächenenergie $4\pi r^2\sigma$ des Tropfens um den Betrag $\frac{e^2}{2r}$, so daß das thermodynamische Potential des Systems Dampf (A) + Flüssigkeitstropfen (B) gleich

$$\Phi = N_A \varphi_A + N_B \varphi_B + 4\pi r^2 \sigma + \frac{e^2}{2r} \tag{34}$$

wird. Es nimmt ein Maximum an, das einem instabilen Gleichgewicht zwischen dem Dampf und dem Tropfen bei einem Radius entspricht, der durch die Gleichung

$$\frac{\varphi_B - \varphi_A}{v_A} + \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} = 0 \tag{34a}$$

gegeben wird, die eine Verallgemeinerung der Gleichung (1a) ist. Es ist noch zu bemerken, daß die Größe $\frac{e^2}{8\pi r^4} = \frac{E^2}{\pi\sigma}$ gleich dem negativen Druck ist, der durch die elektrische Ladung des Tropfens verursacht wird, so daß die Differenz $\frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4}$ den resultierenden positiven Druck darstellt.

Aus (34a) folgt, daß eine elektrische Ladung zu einer Verkleinerung des kritischen Radius des Tropfens bei gegebenem Übersättigungsgrad des Dampfes

---

[1]) L. B. LOEB, A. F. KIP and A. W. EINARSSON, J. Chem. Phys. 6, 264, 1938; L. B. LOEB, Phys. Rev. 1940.

[2]) [Durch Änderung von r^*. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

führt. Hierdurch wird qualitativ die Tatsache erklärt, daß die Kondensation von Dampf durch das Vorhandensein von Ionen erleichtert wird.

Die Theorie von THOMSON wäre völlig richtig, wenn die Ladung e des Tropfens aus einer großen Anzahl von Ionen gleichen Vorzeichens bestehen würde, die mehr oder weniger gleichmäßig über seine Oberfläche verteilt wären.

Wie THOMSON selbst in seinen klassischen Versuchen über die Kondensation von übersättigtem Wasserdampf beim Vorhandensein von Ionen zeigte, enthält aber tatsächlich jeder Tropfen in der Regel nur ein Ion. Unter diesen Bedingungen ist die Voraussetzung einer gleichmäßigen Ladungsverteilung über die Oberfläche des Tropfens sinnlos. Setzt man, was einleuchtender ist, voraus, daß sich das Ion im Mittelpunkt des Tropfens befindet, so wird die elektrische Energie des Tropfens, die von den Ion herrührt, durch die Formel

$$W_e = \frac{1}{8\pi}\int_a^r \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) D^2\, 4\pi r^2\, dr$$

ausgedrückt, in der $D = e/r^2$ die elektrische Induktion und a der effektive Ionenradius sind. Es gilt somit

$$W_e = -\frac{e^2}{2a}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Das erste Glied stellt die Energie für die Absorption eines Ions durch eine Flüssigkeit unbegrenzter Abmessungen dar, während das zweite Glied

$$\Delta W_e = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

eine Korrektur wegen der endlichen Größe des Tropfenradius ist. Dieses ist in die Formel (34) anstelle von $\frac{e^2}{2r}$ einzuführen. Die sich hieraus ergebende Korrektur besitzt, wenigstens bei Wasser, praktisch keine Bedeutung.

Die Tatsache, daß übersättigter Wasserdampf an negativen Ionen leichter kondensiert als an positiven, kann man erklären, wenn man annimmt, daß die die Oberflächenschicht des Tropfens bildenden Moleküle so orientiert sind, daß ihre negativen Enden nach außen gerichtet sind und die positiven nach innen weisen. Das Potential der so gebildeten elektrischen Doppelschicht ist im Inneren des Tropfens größer als außen. Dadurch besitzen die Tropfen eine größere Affinität zu negativen Ionen als zu positiven. Der stabilisierende Einfluß der Ionen auf die Tropfen hängt, unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, nicht von ihrem Vorzeichen ab.

§ 6. Die Kinetik der Kristallisationsprozesse in Schmelzen und Lösungen

Der Kristallisationsprozeß kann unmittelbar von der Gasphase, von einer übersättigten flüssigen Lösung oder auch von der flüssigen Phase des betrachteten Stoffes in reiner Form ausgehen.

Läßt man gewisse spezielle Besonderheiten beiseite, die mit der regelmäßigen vielflächigen Form der Kristalle (siehe unten) zusammenhängen, so unterscheidet sich die Kinetik des ersten dieser Prozesse im Prinzip durch nichts von der oben betrachteten Kinetik des Kondensationsprozesses. Es ist hier zu bemerken, daß die Moleküle des übersättigten Dampfes nach OSTWALD zunächst zu unterkühlten Flüssigkeitströpfchen kondensieren, die dann noch kristallisieren. Es ist jedoch sicher, daß in einer Reihe von Fällen der Übergang von der gasförmigen Phase in die kristalline unmittelbar und nicht über die flüssige Phase erfolgt.

Eine flüssige Lösung des gegebenen Stoffes unterscheidet sich von der gasförmigen Phase durch die Anwesenheit der Lösungmittelmoleküle. Wenn letztere an der Kristallisation des gelösten Stoffes nicht beteiligt sind, ergibt ihr Einfluß eine Erschwerung des Überganges aus der Lösung in die kristalline Phase. Dieser Einfluß kann dadurch berücksichtigt werden, daß man die Kristallisationsgeschwindigkeit, die für das Gas (mit der gleichen Molekülkonzentration) berechnet wurde, mit der Wahrscheinlichkeit dafür multipliziert, daß sich ein Molekül des gelösten Stoffes im „gasähnlichen Zustand" befindet, d. h. auf dem Gipfel der Potentialschwelle, die seine Ausgangslage inmitten der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe der Kristalloberfläche von seiner Endlage auf dieser Oberfläche trennt.

Wie im IV. Kapitel gezeigt wurde, ist der Übergang des Flüssigkeitsmoleküls in einen solchen „gasähnlichen" Zustand Voraussetzung für seine Diffusion oder Selbstdiffusion und erfordert eine bestimmte Aktivierungsenergie (oder freie Energie) ΔU, die die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach der Formel $D = A \cdot e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ oder die Zähigkeit $\eta = C \cdot e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ des Lösungsmittels (im Falle verdünnter Lösungen) bestimmt.

Da der Bruchteil der Moleküle, die sich in einem solchen „aktivierten" Zustand befinden, zu einem beliebigen Zeitpunkt gleich $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ ist, kann man

$$\beta = \beta_0 \, e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \tag{34b}$$

setzen, worin $\beta_0 = n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ ist und n die Konzentration der Moleküle des gelösten Stoffes (d. h. ihre Anzahl in der Volumeneinheit) bezeichnet. Setzen wir β der auf die Einheit der Fläche und der Zeit bezogenen Lösungsgeschwindigkeit α des Kristalls gleich, so erhalten wir für n den Ausdruck

$$n = \alpha \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \, e^{\frac{\Delta U}{kT}}.$$

Da n nicht von ΔU abhängen kann, da es durch den Wert der Lösungsenergie U bestimmt wird, folgt, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Kristalls

im Verhältnis $e^{-\frac{\Delta U}{kT}} : 1$ kleiner ist als seine Verdampfungsgeschwindigkeit, wenn die Lösungs- und die Verdampfungsenergie einander gleich sind.

Tatsächlich ist die Lösungsenergie im allgemeinen wesentlich kleiner als die Verdampfungsenergie, woraus relativ große Werte von α folgen. Hierdurch ist zu erklären, daß die Konzentration einer gesättigten Lösung in der Regel um ein Mehrfaches größer ist als die Konzentration des gesättigten Dampfes bei der gleichen Temperatur.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für den Kristallisationsprozeß einer reinen Schmelze. Das Wachstum der Kristallkeime in einer unterkühlten Flüssigkeit setzt eine vorherige Trennung der Moleküle, die sich an der Oberfläche der Keime niederschlagen, von den Molekülen der umgebenden Flüssigkeit voraus. Würde die Flüssigkeit den Kristall nicht berühren, so wäre die zu dieser Trennung nötige Aktivierungsenergie gleich der Verdampfungsenergie der Flüssigkeit. Ist aber eine solche Berührung vorhanden, so kommt man auf den gleichen Wert ΔU, der der Selbstdiffusion in der Flüssigkeit entspricht und die Temperaturabhängigkeit ihrer Zähigkeit charakterisiert. Hieraus folgt, daß bei Gleichheit der sonstigen Bedingungen die Kristallisationsgeschwindigkeit einer unterkühlten Flüssigkeit bei Erhöhung des Unterkühlungsgrades umgekehrt proportional zur Zähigkeit kleiner werden muß[1]).

Somit stimmt die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit einer unterkühlten Flüssigkeit mit der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Anzahl N_g^* der Kristallkeime mit kritischen Abmessungen zur Zähigkeit η überein.

Benutzen wir die oben eingeführten Ausdrücke für N_g^* (unter der Voraussetzung, daß wir die Kristallkeime ähnlich den Flüssigkeitströpfchen als Kügelchen behandeln können) und η, so erhalten wir folgende Formel für die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit vom Unterkühlungsgrad:

$$I = \text{const}\, e^{-\frac{1}{kT}\left\{\Delta U + \frac{4\pi\sigma}{3}\left[\frac{2 v_B \sigma T_0}{\lambda(T_0 - T)}\right]^2\right\}}. \tag{35}$$

Da N_g^* mit Vergrößerung der Differenz $T_0 - T$ wächst und $1/\eta$ mit abnehmender Temperatur kleiner wird, erreicht dieser Ausdruck bei einem bestimmten Unterkühlungsgrad ein Maximum. Setzen wir die Ableitung von I nach T gleich Null, so erhalten wir für die „optimale“ Temperatur T_1, die der größten Kristallisationsgeschwindigkeit entspricht, die Relation

$$T_1 = T_0 \frac{1}{x}, \tag{36}$$

[1]) Diese Überlegungen legte ich 1932 dar; siehe J. I. Frenkel, Phys. Z. Sowj. **1**, 498, 1932.

worin x durch die Gleichung

$$\frac{(x-1)^3}{x^2(3-x)} = \frac{4\pi\sigma}{3\Delta U}\left(\frac{2 v_B \sigma}{\lambda}\right)^2 \quad {}^{1)} \tag{36a}$$

definiert ist. Der maximale Wert von I ist hierbei gleich

$$I_{\max} = \text{const}\, e^{-\frac{2}{3-x}\frac{\Delta U}{kT}} . \tag{36b}$$

Liegt x nahe bei 1, so führt (36a) auf

$$x - 1 = \frac{T_0 - T_1}{T_1} = \left(\frac{32\pi}{3\Delta U}\right)^{1/3} \sigma \left(\frac{v_B}{\lambda}\right)^{2/3}$$

und (36b) auf

$$I = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{kT_0}} .$$

Setzen wir $\Delta U \approx \lambda$ und $\frac{\sigma \cdot v_B^{2/3}}{\lambda} = 2 \cdot 10^{-2}$, wie es die Betrachtung der Vorerscheinungen des Schmelzens vom Standpunkt der Theorie der heterophasigen Fluktuationen fordert, so erhalten wir $x - 1 \approx 6 \cdot 10^{-2}$, d. h. bei $T_0 = 300°$ wird $T_0 - T \approx 18°$[2]). Diese Zahl wird im allgemeinen etwas kleiner, wenn man berücksichtigt, daß die Kristallisation der Flüssigkeiten in der Regel durch das Vorhandensein verschiedener Arten von Verunreinigungen (kolloidaler Beimischungen usw., siehe unten) beschleunigt wird. Bei einer Reihe von Flüssigkeiten, die zum Erhärten ohne Kristallisation neigen (Glas, Harze, Glyzerin u. a.), kann der optimale Unterkühlungsgrad sehr groß und umgekehrt die ihm entsprechende maximale Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering sein. Hierdurch erklärt es sich nun, daß es solchen Flüssigkeiten bei hinreichend schneller Unterkühlung „nicht gelingt" zu kristallisieren. Der entscheidende Faktor ist hierbei gemäß Formel (36b) die große Zähigkeit derartiger Stoffe oder richtiger: der große Wert der Aktivierungsenergie ΔU der Selbstdiffusion, während der Wert der Oberflächenspannung zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase $\sigma = \alpha / v_B^{2/3}$ offensichtlich zweitrangige Bedeutung besitzt.

Die Tatsache, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit oder, genauer, die Geschwindigkeit der Entstehung von Kristallisationszentren bei Erhöhung

---

[1]) Diese und die folgenden Gleichungen sind im Original fehlerhaft: Anstelle von $(3 - x)$ steht in (36a) und (36b) durch einen Vorzeichenfehler $(x + 1)$; der falsche Exponent 3 bei $(2 v_B \sigma/\lambda)$ in (36a) dürfte ein Druckfehler sein; in der dritten Gleichung steht fälschlich

$$x - 1 = \frac{T_0 - T_1}{T_0} = \left(\frac{16\pi}{\Delta U}\right)^{1/3} \sigma \left(\frac{v_B}{\lambda}\right)^{2/3};$$

in der vierten Gleichung steht im Zähler des Exponenten W statt ΔU. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2]) Im russischen Original steht infolge der falschen Zahlenfaktoren der Formel: $x - 1 \approx 8 \cdot 10^{-2}$ und $T_0 - T \approx 24°$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

des Unterkühlungsgrades ein Maximum durchläuft, wie es durch eine Kurve der in der Abb. 48 dargestellten Form wiedergegeben wird, wurde bereits vor längerer Zeit experimentell, insbesondere durch die Untersuchungen von TAMMANN, festgestellt. Die Richtigkeit der oben angeführten theoretischen Interpretation dieser Abhängigkeit der Größe I von T wurde unlängst von G. L. MICHNEWITSCH bestätigt, der am Beispiel so stark unterkühlbarer Stoffe wie Salol und Betol zeigte, daß das Produkt der Bildungsgeschwindigkeit der Kristallisationszentren mit der Zähigkeit der Flüssigkeit bei der entsprechenden Temperatur mit Erhöhung des Unterkühlungsgrades monoton wächst, wie es durch die punktierte Kurve der Abb. 48 gezeigt wird [1]).

Nach TAMMANN charakterisiert man die Kristallisationstemperatur in der Regel durch zwei verschiedene Größen, nämlich erstens durch die oben betrachtete Entstehungsgeschwindigkeit von Kristallisationszentren (d. h. von „reifen" Keimen) und zweitens durch die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Verschiebung der Grenze zwischen der auskristallisierten und der geschmolzenen Masse unter makroskopischen Bedingungen (beispielsweise in einem gekühlten Reagenzglas). Letztere Geschwindigkeit besitzt keinen unmittelbaren physikalischen Sinn, da infolge der Abgabe der latenten Kristallisationswärme die Temperatur in der Nähe der Grenze Kristall — Schmelze auf einem konstanten Niveau bleibt, das dem gewöhnlichen Schmelzpunkt entspricht; die Bewegungsgeschwindigkeit dieser Grenze wird im wesentlichen durch die Bedingungen der Wärmeableitung bestimmt. Beim Wachsen der Kristallkeime dagegen kann sich die Temperatur an ihrer Grenze gegen die Flüssigkeit infolge ihrer kleinen Abmessungen wesentlich von T_0 unterscheiden.

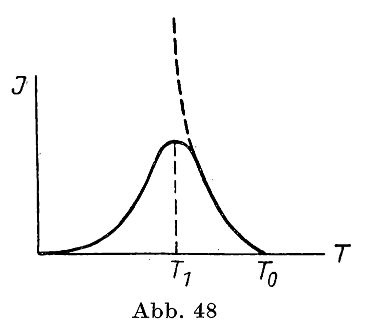


Abb. 48

Die experimentelle Untersuchung der Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten zeigt, daß der Unterkühlungsgrad, bei dem die Kristallisation mit merklicher Geschwindigkeit abzulaufen beginnt, von einer Reihe von Faktoren abhängt, die in der vorstehenden Theorie nicht betrachtet wurden, vor allem von einer vorhergehenden Erwärmung der Flüssigkeit über die Schmelztemperatur (T_0) hinaus. Je höher die Temperatur T_2 dieser Erwärmung ist und auch je länger sie anhält, um so niedriger ist die Temperatur T, bis zu der die Flüssigkeit unterkühlt werden kann. Ein anderer Faktor, der die Unterkühlbarkeit der Flüssigkeit wesentlich beeinflußt, ist das Vorhanden-

---

[1]) G. L. MICHNEWITSCH, Dissertation (Odessa) 1941. Bei seinen Versuchen hielt MICHNEWITSCH die zu untersuchende Flüssigkeit mehr oder weniger lange Zeit (t) auf Versuchstemperatur und erwärmte sie dann innerhalb einer kurzen Zeit Δt auf eine Temperatur nahe der Kristallisationstemperatur, um die innerhalb der Zeit t entstandenen Zentren „aufzuzeigen" (die im Verlauf des Zeitintervalles Δt sehr schnell in ihren Abmessungen wachsen, so daß sie im Mikroskop leicht zu erkennen sind).

sein verschiedener Arten von Beimischungen in Form kolloidaler Teilchen schwerflüssigerer Stoffe. Als derartige Beimischungen, die die Kristallisation fördern, können auch die Wände des Gefäßes, das die Flüssigkeit enthält, oder wenigstens Teilbereiche dieser Wände wirken.

Der Einfluß einer vorhergehenden Erwärmung der Flüssigkeit auf ihre Unterkühlbarkeit kann im Prinzip auf einen zweiten Faktor zurückgeführt werden, nämlich die Verflüssigung (d.h. das Schmelzen) von schwerflüssigeren „Staubkörnchen", deren Vorhandensein die Kristallisation der betrachteten Flüssigkeit fördert. Dieser Gesichtspunkt wird durch die interessante Erscheinung des „Gedächtnisses" bestätigt, die bei wiederholtem Kristallisieren und Schmelzen einer Flüssigkeit zu beobachten ist. Unter gewissen, noch ungeklärten Bedingungen behalten nämlich die bei wiederholter Unterkühlung gebildeten Kristalle wenigstens an bestimmten Stellen in der Nähe der Wände des die Flüssigkeit enthaltenen Schmelztiegels die gleiche Orientierung bei, als würden sie sich an die Orientierung „erinnern", die sie bei der vorigen Erstarrung der Flüssigkeit hatten. Diese Erscheinung des Gedächtnisses ist offensichtlich durch das Vorhandensein schwerflüssiger Staubkörnchen, die an den Gefäßwänden festhängen, zu erklären (die vielleicht aus dem gleichen Stoff wie die Gefäßwände bestehen können), die als Kristallisationszentren dienen, wobei sie die unveränderliche Orientierung der an ihnen entstehenden Kristalle erzeugen.

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß Kriställchen des untersuchten Stoffes selbst als solche Kristallisationszentren auftreten, die beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht zum Schmelzen gekommen sind, wenn dieses Erwärmen bei einer Temperatur in der Nähe der Schmelztemperatur und nicht zu lange Zeit erfolgte. Auf jeden Fall ist sicher, daß eine gesetzmäßig wiederholte Orientierung der Kristalle, die an Körnchen eines Fremdstoffes gebildet werden, nur dann auftreten kann, wenn diese Körnchen wenigstens von einer dünnen Adsorptionsschicht des betrachteten Stoffes bedeckt sind, die oberhalb der Schmelztemperatur stabil bleibt[1]).

Die Rolle kolloidaler Beimischungen als Kristallisationszentren läuft offensichtlich darauf hinaus, daß auf ihrer Oberfläche Filme des untersuchten Stoffes entstehen, die eine erhöhte Schmelztemperatur besitzen und fertige ebene Keime für die Flächen der sich neu bildenden Kristalle darstellen.

Die oben dargelegte Theorie der Kinetik des Kristallisationsprozesses ist in einer wichtigen Hinsicht unvollständig und im Prinzip sogar unrichtig. Die Kristalle besitzen nämlich im Unterschied zur Flüssigkeit eine regelmäßige äußere Form, charakterisiert durch die Entwicklung bestimmter ebener Flächen, nämlich derjenigen, denen die kleinsten Werte der Oberflächenenergie oder richtiger: der Oberflächenspannung, entsprechen. Bleibt die Form des Kristallkeimes bei seinem Wachsen unverändert, so ist es auf den ersten Blick völlig unverständlich, wodurch eine Änderung der Gleichgewichtsschmelztemperatur bei Änderung der Abmessungen des Keimes hervorgerufen werden kann. Wir erinnern daran, daß diese im Falle des Gleich-

---

[1]) Siehe V. I. Danilow und W. E. Neumark, Phys. Z. Sowj. **12**, 313, 1937.

gewichtes zwischen übersättigtem Dampf und einem embryonalen Flüssigkeitstropfen auf die Änderung der latenten Verdampfungswärme pro Molekül bei einer Änderung der Krümmung des Tropfens zurückgeführt werden kann [vgl. die Ableitung der Formel (3a)]. Betrachten wir den Übergang aus dem gasförmigen nicht in den flüssigen, sondern unmittelbar in den kristallinen Zustand, so können wir auch in diesem Falle die Änderung der Gleichgewichtstemperatur bei gegebenem Druck oder, etwas einfacher, die Änderung des Gleichgewichtsdruckes bei gegebener Temperatur auf die Verringerung der latenten Verdampfungswärme des Kristalls (bezogen auf ein Teilchen) bei Verkleinerung seiner Abmessungen zurückführen. Wenn jedoch die Form des Kriställchens unverändert bleibt und seine Grenzflächen eben bleiben, muß die Verringerung der Verdampfungsenergie der relativen Vergrößerung der Anzahl der Teilchen zugeschrieben werden, die eine unvorteilhafte Lage besitzen (d. h. die eine geringere Energie zu ihrer Abtrennung benötigen als die anderen), nämlich der Teilchen, die die Kanten und die Spitzen des Kristalls bilden.

Zur Illustration dieser Beziehungen betrachten wir einen Kristall mit kubischer Form, der aus kubischen Teilchen besteht, die an den Grenzflächen miteinander verbunden sind. Wir bezeichnen die Energie, die man aufwenden muß, um zwei dieser kubischen Teilchen voneinander zu trennen, mit U_1. In diesem Falle ist zum Entfernen irgendeines Teilchens aus dem Kristallinneren, wo es mit sechs Nachbarn zusammenhängt, die Energie $6\,U_1$ erforderlich. Berücksichtigt man die besondere Lage der Oberflächenatome nicht, so kann man die Gesamtenergie des Kristalls (gegen den Dampf) durch Multiplikation der Hälfte dieses Wertes, mit negativem Vorzeichen genommen, mit der Gesamtzahl der Teilchen erhalten. Somit ist die auf ein Teilchen bezogene Verdampfungsenergie U_∞ gleich $3\,U_1$. Dieses Ergebnis ist jedoch nur im Grenzfall eines Kristalls unendlich großer Abmessungen richtig. Bei einem Kristall mit kubischer Form, der aus $N = G^3$ Elementarwürfeln zusammengesetzt ist, müssen wir das Vorhandensein von Teilchen auf den äußeren Plätzen berücksichtigen, nämlich an seinen 6 Außenflächen, den 12 Kanten und den 8 Ecken.

Die Gesamtzahl dieser Außenteilchen ist offensichtlich gleich $G^3 - (G-2)^3$ (da die von diesen Außenteilchen gebildete Oberflächenschicht einen Würfel mit einer Kantenlänge begrenzt, die um zwei Einheiten kleiner ist als die des gesamten betrachteten Würfels). Von dieser Zahl bilden $6\,(G-2)^2$ die 6 Außenflächen des (ursprünglichen) Würfels, die aber weder die Kanten, noch die Ecken umfassen. $12\,(G-2)$ Teilchen bilden die Kanten, wobei die Ecken nicht eingeschlossen sind, und schließlich sind 8 Teilchen in den Ecken angeordnet.

Die letzgenannten Teilchen besitzen nur 3 Nachbarn. Die Teilchen, die längs der Kanten angeordnet sind, haben je 4 Nachbarn und die übrigen Teilchen, die die Randflächen bilden, besitzen je 5 Nachbarn.

Somit ist die Gesamtenergie des Kristalles gleich

$$W_N = -\frac{6}{2}\,U_1 (G-2)^3 - \frac{5}{2}\,U_1\,6\,(G-2)^2 - \frac{4}{2}\,U_1\,12\,(G-2) - \frac{3}{2}\,U_1\,8\,,$$

d. h.
$$W_N = -3\,(G^3 - G^2)\,U_1 = -3\,(N - N^{2/3})\,U_1.$$

Würde sich die Form des Kristalles bei seiner Verdampfung nicht ändern, so wäre die auf ein Teilchen bezogene Verdampfungsenergie gleich

$$U_N = -\frac{dW_N}{dN} = 3\,U_1 - 2\,\frac{U_1}{N^{1/3}} = U_\infty - \frac{2}{3}\,\frac{U_\infty}{N^{1/3}},$$

was einer Vergrößerung des Druckes des gesättigten Dampfes im Verhältnis

$$\frac{p_N}{p_\infty} = e^{\frac{2\,U_\infty}{3kT\,N^{1/3}}}$$

entsprechen würde.

In Wirklichkeit jedoch führt die Verdampfung eines Kristalles im Laufe der Zeit zu einer Abweichung von der ideal-regelmäßigen kubischen Gestalt, wie sie oben betrachtet wurde. Hierbei wird die Verdampfungsenergie der einzelnen Teilchen schwanken in den Grenzen zwischen dem maximalen Wert $5\,U_1$ für Teilchen, die die völlig ausgebildeten Außenflächen bilden, und U_1 für die Teilchen, die innerhalb ihrer Oberflächenschicht keine seitlichen Nachbarn besitzen. Kossel[1]) berücksichtigte als erster diese Tatsache in der Kinetik der Prozesse der Kristallbildung (durch Kristallisation aus dem Dampf, aus einer Lösung oder aus einer Schmelze) und der Kristallvernichtung (durch Verdampfen, Auflösen oder Schmelzen). Dies führt dazu, daß beide Typen von Prozessen nicht gleichmäßig ablaufen, sondern mehr oder weniger sprungartig. So werden beispielsweise bei der Verdampfung eines Kristalls zuerst vor allem die Teilchen abgerissen, die an den Ecken liegen; dann folgen in der Regel die die Kanten bildenden Teilchen. Nach diesem Prozeß kann die Verdampfung einen mehr oder weniger stationären Charakter annehmen, wobei sie nacheinander längs der zu jedem der (bereits beseitigten) Ränder benachbarter parallelen Teilchenreihen fortschreitet. In gewissem Sinne kann man diesen Vorgang einem Prozeß gleichsetzen, der dem Schreiben eines Buches (d. h. dem aufeinanderfolgenden Hinzufügen neuer Buchstaben auf jeder Zeile, neuer Zeilen auf jeder Seite und dem Übergang zu einer neuen Seite, wenn die vorhergehende voll ist) entgegengesetzt ist. Dieser Prozeß des Schreibens eines Buches stellt die genaue Wiedergabe des Kondensationsprozesses von Teilchen an einem wachsenden Kristall dar (genauer: der Prozeß der Kondensation oder Kristallisation kann mit dem gleichzeitigen Schreiben mehrerer Bücher verglichen werden, die den verschiedenen Grenzflächen des Kristalls entsprechen).

Dieses Schema der Vorgänge bei der Kristallisation oder Verdampfung (Lösung, Schmelzen) eines Kristalls nach Kossel ist in Abb. 49 skizziert. Das Teilchen, das erster Kandidat für die Verdampfung ist, wurde mit einem Kreuz versehen. Da es drei Nachbarn besitzt, beträgt seine Verdampfungsenergie genau $3\,U_1$. Das letzte Teilchen in jeder Reihe besitzt eine kleinere Verdampfungsenergie, nämlich $2\,U_1$, das letzte jeder Außenfläche sogar nur U_1. Dem entspricht die Tatsache, daß die mittlere Verdampfungsenergie für

[1]) W. Kossel, Ann. Phys. 21, 457, 1934.

ein Teilchen bei einem Kristall mit kleinen Abmessungen wesentlich kleiner als $3\,U_1$ sein kann.

Beim Kristallwachstum wird die Fertigstellung einer neuen Schicht auf irgendeiner Grenzfläche (die „Fertigstellung einer Seite des Manuskriptes") von einer kleinen Pause begleitet, die dadurch bedingt ist, daß sich die ersten Teilchen, die den Prozeß der Bildung einer neuen Schicht beginnen, in einer unvorteilhaften Lage befinden, da sie in der Regel isoliert sind, d. h. da ihnen unmittelbare Nachbarn fehlen und sie daher nur schwach mit ihrer „Unterlage" verbunden sind. Infolge des kleinen Wertes ihrer Verdampfungsenergie U_1 können sie erneut vom Kristall abgerissen werden, wenn sie nicht während ihrer Verweilzeit $\left(\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_1}{kT}}\right)$ auf der Oberfläche zufällig mit anderen „Pionieren" der neuen Schicht zusammenkommen. Nur wenn auf der Oberfläche der fertiggestellten Schicht derartige doppelte, dreifache oder noch umfangreichere „Kolonien" entstehen, beginnt die neue Schicht sich schnell auf der vorhergehenden dadurch zu bilden, daß die lebensfähigen Ausgangskolonien sich vergrößern.

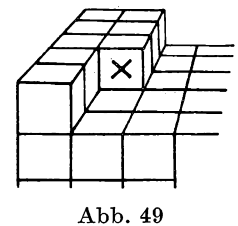


Abb. 49

Zur Bestimmung der Entstehungsgeschwindigkeit solcher Kolonien wenden wir die Theorie der heterophasigen Fluktuationen auf ein zweidimensionales System an, das im Grunde aus einer gasartigen Phase A besteht, die von einzelnen Atomen gebildet wird, welche die „Ersten" einer neuen Schicht darstellen und auf der vorhergehenden „adsorbiert" sind. Ihre Konzentration an der Oberfläche kann durch die Formel

$$n' = n\,\delta\,e^{\frac{U_1}{kT}} \tag{37}$$

bestimmt werden, in der n die Konzentration der Atome im dreidimensionalen Gas, im Dampf oder in der Lösung ist und $\delta = \sqrt{2\pi k T/f}$ gilt (siehe I. Kapitel, § 1). Die Anzahl der ebenen Komplexe („Keime"), die aus g Atomen bestehen, kann durch die allgemeine Formel

$$n'_g \approx n'\,e^{-\frac{\Delta \Phi'_g}{kT}} \tag{37a}$$

bestimmt werden, worin $\Delta \Phi'_g$ die mit der Bildung des entsprechenden Komplexes verbundene Vergrößerung des thermodynamischen Potentials ist. Schreibt man allen diesen Komplexen die gleiche Form zu, so erhalten wir

$$\Delta \Phi'_g = -(\varphi'_A - \varphi'_B)\,g + \alpha'\,g^{1/2}, \tag{37b}$$

wenn wir genau wie im dreidimensionalen Falle vorgehen. Hier sind φ'_A und φ'_B die Potentiale der gasartigen und einer kompakten ebenen Schicht unendlicher Abmessungen (bezogen auf ein Atom) und α' der Koeffizient, der die „lineare Spannung" σ' längs des Randes eines ebenen Keimes, d. h. die auf die Längeneinheit bezogene freie Energie dieses Randes, bestimmt.

Geben wir dem Keim die Form einer Kreisscheibe mit dem Radius r, so können wir

$$\alpha' g^{1/2} = 2\pi r \sigma'$$

setzen, worin

$$g = \frac{\pi r^2}{\omega_B}$$

und ω_B die Fläche ist, die in der kompakten Schicht auf ein Atom entfällt. Somit ist

$$\alpha' = 2\sqrt{\pi\,\omega_B}\,\sigma'.$$

Bei stabilem Gleichgewicht zwischen einem Kristall (unbegrenzter Abmessungen) und der umgebenden dreidimensionalen Phase (Dampf, Schmelze) sind die Potentiale φ'_A und φ'_B einander gleich. Bei instabilem Gleichgewicht zwischen einem ebenen Keim und der umgebenden ebenen gasartigen Phase erreicht der Ausdruck (37b) den maximalen Wert

$$\Delta\Phi'_{\max} = \frac{1}{2}\,\alpha' g'^{*1/2} \tag{38}$$

bei

$$g'^{*} = \left(\frac{1}{2}\,\frac{\alpha'}{\varphi'_A - \varphi'_B}\right)^2. \tag{38a}$$

Im Falle kleiner Abweichungen vom stabilen Gleichgewicht, das $g^* = \infty$ entspricht, kann man

$$\varphi'_A - \varphi'_B = \frac{\lambda'}{T}\,(T_0 - T) \tag{39}$$

setzen, worin T_0 die Gleichgewichtstemperatur (bei gegebenem Druck p) und λ' die latente Wärme der ebenen Kondensation sind, oder

$$\varphi'_A - \varphi'_B = (\omega_A - \omega_B)\,(p - p'_0) = (\omega_A - \omega_B)\,(\sigma_0 - \sigma)\,. \tag{39a}$$

Hier bezeichnet $\sigma = -p$ die Oberflächenspannung und $\sigma_0 = p'_0$ ihren Gleichgewichtswert (bei der gegebenen Temperatur T_0). Zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit einer kompakten einatomigen Schicht (über der vorhergehenden) ist der Ausdruck (37a) für $g = g^*$ zu multiplizieren mit der Wachstumsgeschwindigkeit eines ebenen Keimes durch „Kondensation" des ebenen Gases. Da dieser Prozeß mit einer gewissen Aktivierungsenergie W' verbunden ist, die die Diffusion der Teilchen dieses Gases auf der betrachteten Oberfläche charakterisiert, wird die gesuchte Geschwindigkeit der ebenen Kondensation (oder Kristallisation) als Funktion des Unterkühlungsgrades $T_0 - T$ durch die Formel

$$I' = \text{const}\; e^{-\frac{1}{kT}\left(W' + \Delta\Phi'_{g^*}\right)},$$

d. h. durch

$$I' = \text{const}\; e^{-\frac{1}{kT}\left[W' + \frac{\alpha'^2\, T}{4\,\lambda'(T_0 - T)}\right]} \tag{40}$$

bestimmt.

Ebenso wie bei dem oben betrachteten unmittelbaren Wachstum dreidimensionaler Keime erreicht dieser Ausdruck bei einem optimalen Unterkühlungsgrad ein Maximum, der durch die Gleichung

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\alpha'}{2\sqrt{k\lambda' W'}} \tag{40a}$$

bestimmt wird.

Die dargelegte Theorie löst das Problem der Kinetik der ebenen Kondensation adsorbierter Teilchen, die einen zweidimensionalen übersättigten Dampf auf der Adsorberoberfläche bilden, völlig. Bei ihrer Anwendung auf das Wachstum von Kristallen aus dem Dampf, aus einer Lösung oder einer Schmelze ist eine Reihe weiterer Ergänzungen zu berücksichtigen, die einerseits mit linearen Effekten und andererseits mit räumlichen zusammenhängen. Die ersteren laufen darauf hinaus, daß die ebenen Keime auf der Oberfläche der wachsenden Grenzflächen des Kristalls regelmäßige vieleckige Umrisse haben müssen, ähnlich wie der gesamte Kristall einen regelmäßigen Aufbau besitzt. Dabei kann das Wachstum dieser ebenen Kriställchen durch Bildung linearer Keime auf der sie begrenzenden Kontur erfolgen. Die Kinetik dieser „linearen Keimbildung“ wird durch eine der oben untersuchten Kinetik der ebenen und räumlichen Keimbildung völlig analoge Betrachtung ermittelt, so daß wir nicht ausführlicher auf diese Frage eingehen wollen.

Die Oberflächeneffekte spielen in der Kinetik der Kristallisation dann eine besonders wesentliche Rolle, wenn diese Kristallisation nicht im Inneren der Flüssigkeit beginnt, sondern an den Wänden des sie enthaltenden Gefäßes oder an der Oberfläche fremder Teilchen, die in ihr vorhanden sind (wie es in der Regel der Fall ist). Der Unterkühlungsgrad, der zu einer hinreichend schnellen Kristallisation erforderlich ist, hängt in diesem Falle wesentlich von der Differenz zwischen den spezifischen freien Energien (d. h. den Oberflächenspannungen) der Flüssigkeit und der kristallinen Phase gegenüber den festen Oberflächen ab, mit denen diese in Berührung stehen.

Einem interessanten Beispiel von Oberflächeneffekten begegnen wir im entgegengesetzten Falle des Schmelzens eines Kristalles. Es ist gut bekannt, daß unter gewöhnlichen Bedingungen eine Überhitzung der Kristalle, analog der Überhitzung einer Flüssigkeit, nicht möglich ist. Diese Besonderheit hängt damit zusammen, daß das Schmelzen eines Kristalls, dessen gesamtes Volumen die gleiche Temperatur hat, stets an seiner Oberfläche beginnt. Die Rolle der letzteren besteht nun offensichtlich darin, daß die Aktivierungsenergie, die zur Bildung eines Oberflächenkeimes, d. h. eines dünnen Flüssigkeitshäutchens, erforderlich ist, auf Null herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis folgt unmittelbar daraus, daß die freie Energie (die Oberflächenspannung) der Flüssigkeit wesentlich kleiner als die einer beliebigen Kristallgrenzfläche ist und daß die Oberflächenspannung zwischen den beiden Phasen verschwindend klein ist.

Wird ein Kristall aus dem Inneren heraus erwärmt und bleibt er außen kalt, so kann seine Innentemperatur, wie CHAIKIN zeigte[1]), die Gleich-

[1]) S. E. CHAIKIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (С. Э. Хайкин, ДАН СССР), 1941.

gewichtsschmelztemperatur wesentlich überschreiten, ohne daß das Schmelzen einsetzt. Hieraus folgt, daß ohne die Oberflächeneffekte die flüssige Phase im Innern des Kristalls völlig analog der kristallinen Phase im Innern der Flüssigkeit entsteht, d. h. durch Bildung dreidimensionaler Keime. Es ist noch zu bemerken, daß diese Keime beim Schmelzen die gleiche Polyederform wie beim Kristallisieren haben müssen; der Unterschied besteht lediglich darin, daß sich die Flüssigkeit hier innerhalb und nicht außerhalb befindet. Solche Bereiche könnte man „negative Kristalle" nennen. Experimentell wurde ihre Existenz bisher nicht nachgewiesen.

VIII. EINIGE DER EIGENSCHAFTEN VON LÖSUNGEN UND HOCHMOLEKULAREN STOFFEN

§ 1. Der Widerstreit zwischen inneren und äußeren Bindungen

Die Untersuchung des Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Atomen, Molekülen und anderen elementaren Systemen zeigte eine sehr einfache und allgemeine Tatsache. Die Herstellung einer Verbindung zwischen solchen Systemen ist nämlich von einer Abschwächung der Bindung zwischen den sie bildenden einfacheren Teilchen begleitet. Diese Festigung der äußeren Bindungen auf Kosten der inneren führt in vielen Fällen beim Übergang des Stoffes in den kondensierten, d. h. in den flüssigen oder festen Zustand, zu vollständiger Dissoziation der Einheiten höherer Ordnung, aus denen der betrachtete Stoff im gasförmigen Zustand besteht, in Einheiten niedrigerer Ordnung.

Die Grenzfälle des Widerstreits zwischen inneren und äußeren Bindungen wollen wir durch zwei Beispiele illustrieren, und zwar durch die Kondensation von Metalldämpfen oder von Dämpfen irgendeines salzartigen Stoffes, etwa NaCl, dessen Moleküle aus entgegengesetzt geladenen Ionen bestehen.

Im ersten Falle besteht die Bindung zwischen den Atomen in der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den positiven Kernen, aus denen sie aufgebaut sind, und führt zu vollständiger Ionisation der Atome bei ihrer Vereinigung zu einem flüssigen oder festen Aggregat. Die „Selbstionisation" des Dampfes bei seiner Kondensation wird durch die Erscheinung der elektrischen Leitfähigkeit des hierbei gebildeten Kondensates bewiesen (Metalldämpfe sind bekanntlich Isolatoren). Die elektrische Leitfähigkeit eines flüssigen oder festen Metalls wird durch das Vorhandensein von „freien Elektronen" erklärt, d. h. von Elektronen, die frei im ganzen Volumen des Metalls verschoben werden können. Diese „Freiheit" ist jedoch noch sehr weit von der vollständigen Freiheit entfernt, die die Elektronen besitzen, welche bei der Ionisation eines Metalldampfes unter dem Einfluß irgendeiner äußeren Einwirkung gebildet werden. Die Aufhebung der Bindung der Elektronen an die individuellen Atome wird durch ihre „Kollektivierung" verwirklicht, bei der jedes Elektron mit dem gesamten Atomkollektiv ver-

bunden ist und so die Bindung zwischen diesen Atomen herstellt. In einem flüssigen oder festen Metall gibt es keine isolierten Atome; es besteht aus positiven Ionen, die in der negativen Flüssigkeit schwimmen, die von den kollektivierten Elektronen gebildet wird.

Ähnlich ist die Lage bei der Kondensation von NaCl-Dampf in geschmolzenes oder festes Salz. Hierbei verlieren die einzelnen Moleküle ihre Selbständigkeit, wobei sie einander in Ionen aufspalten. Im Ergebnis dieser ,,Selbstdissoziation" entsteht ein System, in dem jedes positive Ion an die es umgebenden negativen und jedes negative an die es umgebenden positiven Ionen gebunden ist.

In den Fällen, in denen die Kondensation des Dampfes nicht zu einer Selbstionisation der Atome oder zu einer Selbstdissoziation der Moleküle führt, ist sie unbedingt mit einer ,,Schwächung" derselben verbunden, d. h. mit einer Lockerung der Bindung zwischen den positiven Ionen und den Elektronen oder zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen, Atomen oder Radikalen, aus denen die Moleküle bestehen.

So entstehen beispielsweise bei der Kristallisation von Schwefel-, Selen- und verschiedenen Metalloxyd- und Metallsulfiddämpfen (Cu_2O usw.) Elektronenhalbleiter, die durch eine relativ leichte Abtrennbarkeit der Elektronen, d. h. durch eine erhebliche Verringerung der Ionisationsenergie der Atome, charakterisiert sind (unter der Bedingung, daß das freigemachte Elektron mit dem Gesamtkollektiv in Verbindung bleibt, wie dies beim inneren Photoeffekt der Fall ist). Analog erfolgt bei der Kondensation von Dämpfen der Halogenwasserstoffverbindungen eine gegenseitige Schwächung der Moleküle, die unmittelbar durch ihre Wechselwirkung miteinander verursacht ist. So erfährt zum Beispiel jedes H^+Cl^--Molekül eine mehr oder weniger starke Dehnung, die mit einer gewissen Verringerung seiner Dissoziationsarbeit verbunden ist (d. h. der Arbeit für die Trennung in H^+- und Cl^--Ionen unter der Bedingung, daß diese Ionen im ,,Kollektiv" verbleiben und nicht aus diesem nach außen entfernt werden), wobei sich das Molekül in die Richtung des lokalen elektrischen Feldes F einstellt, das durch die umgebenden Moleküle erzeugt wird. Diese Dehnung muß erstens in einer Vergrößerung des Dipolmomentes der Moleküle um den Betrag $\Delta p = \alpha F$, wobei α ihre Polarisierbarkeit ist (in die neben dem Ionen- auch der Elektronenanteil eingeht), in Erscheinung treten. Zweitens muß sie sich in einer Verkleinerung der Frequenz der innermolekularen Schwingungen der Ionen in den Molekülen um einen Betrag, der ebenfalls in erster Näherung der Intensität des lokalen Feldes F proportional ist, zeigen, die ein Maß für den Teil der Bindungsenergie zwischen den Molekülen ist, der ihrer Dipolwechselwirkung entspricht. Diese Verkleinerung der Frequenz ν kann berechnet werden, wenn der Anharmonizitätskoeffizient g in der Formel

$$\Delta U = \frac{1}{2} f x^2 - \frac{1}{3} g x^3$$

bekannt ist. Dieser Koeffizient bestimmt die Abhängigkeit der potentiellen Energie eines Moleküls von einer Änderung seiner Länge x.

Der Koeffizient f bestimmt die Polarisierbarkeit des Moleküls gemäß der Formel $\alpha = e^2/f$ und hängt mit seiner normalen Schwingungsfrequenz über den Ausdruck $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{f}{m}}$ zusammen, worin m die reduzierte Masse der beiden Atome darstellt.

Unter dem Einfluß der Dehnungskraft eF, die vom lokalen Feld herrührt, erhält die Schwingungsfrequenz den verringerten Wert

$$\nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f - 2g\xi_0}{m}} \approx \nu_0 \left(1 - \frac{g\xi_0}{f}\right),$$

worin $\xi_0 = eF/f$ ist [siehe Formel (20) des III. Kapitels], so daß

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{geF}{f^2}$$

wird.

Die Verkleinerung der Frequenz der Eigenschwingungen des Moleküls kann man optisch durch die Verschiebung der Linien im infraroten Adsorptions- oder Emissionsspektrum bei der Kondensation des entsprechenden Dampfes (nach der Seite einer Vergrößerung der Wellenlängen) oder durch die analoge Verschiebung der im RAMANspektrum zu beobachtenden Frequenzen (kombinierte Streuung des Lichtes) nachweisen. Eine derartige Verschiebung nach der langwelligen Seite hin ist bei allen Dipolstoffen, wenn auch nicht für alle RAMANlinien, so wenigstens für einige, zu beobachten. In der Tabelle 10 sind die entsprechenden Meßwerte für drei Stoffe angeführt[1]).

Tabelle 10

Stoff	Gas	Flüssigkeit	Kristall
H_2O	3650[2])	3216; 3435	3090; 3135
NH_3	3334	3300	3203
HCl	2886	2800	—

Ganz ähnliche Effekte einer „gegenseitigen Schwächung" müssen auch bei nichtpolaren Molekülen zu beobachten sein, jedoch in weniger ausgeprägter Form, da die Wechselwirkung zwischen homöopolaren Molekülen, die ja nur von den VAN DER WAALSschen Dispersionskräften herrührt, schwächer ist, was völlig mit dem allgemeinen Prinzip des Widerstreits der inneren und der äußeren Bedingungen übereinstimmt. In vielen Fällen wurden diese Effekte beim Vergleich der RAMANspektren der entsprechenden Stoffe im gasförmigen und im flüssigen oder festen Zustand tatsächlich beobachtet.

Bisher beschränkten wir uns auf die Betrachtung der gegenseitigen Schwächung von gleichartigen Teilchen (Atomen, Molekülen) bei ihrer Ver-

---

[1]) Siehe W. BUCHHEIM, Phys. Zs. **36**, 694, 1935 und insbesondere H. NIELSEN and WARD, J. Chem. Phys. **10**, 81, 1942.

[2]) Es sind hier die Wellenzahlen $1/\lambda$ angegeben. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

einigung zu einem kondensierten (flüssigen oder festen) Körper. Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man für die Wechselwirkung verschiedener Teilchen, beispielsweise beim Lösen eines Stoffes in einem anderen. Das prägnanteste und allgemein bekannteste Beispiel einer solchen Schwächung gelöster Teilchen unter dem Einfluß ihrer Wechselwirkung mit den Teilchen des Lösungsmittels ist die elektrolytische Dissoziation verschiedener heteropolarer (Ionen-) Verbindungen bei ihrer Lösung in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante. Die Verkleinerung der Dissoziationsenergie, die durch diese Wechselwirkung verursacht wird, ist (insbesondere infolge der Hydratation der gebildeten Ionen) so erheblich, daß bei den sogenannten „starken" Elektrolyten bei Zimmertemperatur praktisch vollständige Dissoziation zu beobachten ist.

Ein analoger Effekt ist die sehr starke Herabsetzung der Ionisationsenergie bei den Atomen der Alkalimetalle, die bei ihrer Lösung in flüssigem Ammoniak zu beobachten ist. Diese Lösungen besitzen bei hoher Konzentration des gelösten Metalls bekanntlich metallische Leitfähigkeit, die außerordentlich stark, nahezu nach einem Exponentialgesetz, mit der Konzentration zunimmt. Ganz ähnliche Erscheinungen, die ebenso, d. h. durch die Abschwächung der inneren Bindungen bei der Bildung äußerer, zu erklären sind, beobachtet man bei vielen festen Lösungen (Elektronenhalbleitern mit erheblichem Gehalt an Beimischungen) und auch bei Lösungen von Oxyden der Alkalimetalle in Gläsern (siehe unten).

Die Schwächung der Atome und Moleküle unter dem Einfluß ihrer Wechselwirkung mit anderen gleichartigen oder andersartigen Teilchen ist nicht nur zu beobachten, wenn sie völlig von diesen Teilchen umgeben sind, d. h. wenn sie in die Flüssigkeit oder den Festkörper, die von den letzteren gebildet werden, eingetaucht sind, sondern auch bei ihrer Adsorption auf der Oberfläche eines solchen Körpers. Auf diesem Widerstreit zwischen den innermolekularen und den Adsorptionsbindungen beruhen die Erscheinungen der heterogenen oder Kontaktkatalyse. Es ist ganz offensichtlich, daß hierbei nur solche Körper als gute Katalysatoren dienen können, die die entsprechenden Moleküle fest adsorbieren. Eine derartige feste Adsorption ist in der Regel von einer Dissoziation der letzteren in einzelne Atome oder Radikale begleitet, die durch chemische Kräfte mit der Oberfläche verbunden sind („Chemisorption"). Die katalytische Wirkung der Adsorberoberfläche beruht übrigens in der Regel nicht auf der Verringerung der Dissoziationsenergie der adsorbierten Teilchen, sondern auf dem parallelen Effekt der Herabsetzung der Aktivierungsenergie, die für die Reaktion mit adsorbierten Molekülen einer anderen Sorte erforderlich ist.

Es ist noch zu bemerken, daß sogar die Tatsache der Existenz einer Aktivierungsenergie oder richtiger: die Tatsache, daß diese Energie kleiner ist als die Dissoziationsenergie der entsprechenden Moleküle, selbst nur einen Spezialfall des von uns betrachteten allgemeinen Prinzips vom Widerstreit der inneren und der äußeren Bindungen darstellt. Bei chemischen Reaktionen des einfachsten Typs

$$AB + C \rightarrow A + BC$$

ist tatsächlich die zur Trennung von A und B erforderliche Aktivierungsenergie kleiner als die Dissoziationsenergie $AB \to A + B$; dies wird durch das in unmittelbarer Nähe befindliche Atom C bewirkt. Mit anderen Worten: das Atom B beginnt bereits, sich mit C zu verbinden, bevor es vollständig von A getrennt ist. Dieser Sachverhalt wird in der Theorie von POLANYI, EYRING u. a. mit Hilfe der Vorstellung von einem aktivierten Komplex ABC beschrieben, der von allen an der Reaktion beteiligten Atomen in einer Konfiguration gebildet wird, die der maximalen Vergrößerung der potentiellen Energie um den Betrag E_1 gegenüber der Ausgangskonfiguration $AB + C$ und um den Betrag E_2 gegenüber der Endkonfiguration $A + BC$ entspricht (E_2 stellt die Aktivierungsenergie der Umkehrreaktion $CB + A \to C + BA$ dar; die Differenz $E_1 - E_2$ ist gleich der latenten Reaktionswärme).

Nach dem gleichen Aktivierungsschema erfolgt, wie wir im IV. Kapitel sahen, die Verschiebung (Selbstdiffusion) von Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten und festen Körpern.

§ 2. Die Selbstdissoziation gelöster Stoffe

Wir betrachten nun in einer etwas quantitativeren Weise die im vorigen Paragraphen dargelegten Vorstellungen für den einfachsten Spezialfall, nämlich für die elektrolytische Dissoziation in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes AB (oder A^+B^-). Die Moleküle des Lösungsmittels bezeichnen wir mit C. Wie wir bereits oben erwähnten, sind polare Stoffe, deren Moleküle C ein bedeutendes Dipolmoment besitzen, dem große Werte für die Dielektrizitätskonstante der von ihnen gebildeten Flüssigkeit entsprechen, gute Lösungsmittel, die die Dissoziationsenergie stark herabsetzen können.

In diesem typischen Fall verringert sich der Dissoziationsgrad bekanntlich bei Erhöhung der Konzentration des gelösten Stoffes nach dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz, das einen Spezialfall des durch Gleichung (8) des vorigen Kapitels ausgedrückten Massenwirkungsgesetzes (für $g = 2$) darstellt.

Setzen wir $N_2 = xN$, wobei x der Dissoziationsgrad und $N = N_1 + N_2$ die Gesamtzahl der dissoziierten und nichtdissoziierten Moleküle AB sind, so erhalten wir

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{N}\frac{Z_2^2}{Z_1} = A\,\frac{V}{N}\,e^{-\frac{U}{kT}},$$

d. h.

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{A}{n}\,e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{1}$$

worin der Koeffizient A eine praktisch konstante Größe ist, die weder vom Volumen V (oder der Konzentration $n = N/V$) noch von der Temperatur abhängt[1]), und U die Dissoziationsenergie eines Moleküls AB in der Flüssig-

[1]) Größenordnungsmäßig ist $A = 1/v$, wobei v das von einem der Ionen (A) bei der Bewegung relativ zu dem anderen (B) im Molekül (AB) eingenommene Volumen

$$v = 4\pi r^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{f}}$$

ist.

keit C bedeutet. Zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Ionen ist in U noch die freie Energie ψ eines der Ionen gegenüber der es umgebenden Ionenatmosphäre einzubeziehen. Bei kleinen Konzentrationen gilt nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL

$$\psi = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{\delta},$$

worin

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{8\pi e^2 n x}}$$

der effektive Radius der Ionenatmosphäre ist.

Bezeichnen wir mit U_0 den Wert von U, der ohne Dissoziation gilt, so erhalten wir demnach

$$U = U_0 - \alpha\sqrt{nx}, \tag{1a}$$

wobei

$$\alpha = \frac{2}{3} e^3 \sqrt{\frac{8\pi}{\varepsilon k T}}$$

ist.

Die durch die COULOMBschen Anziehungskräfte zwischen den dissoziierten Ionen verursachte Verringerung der Dissoziationsenergie wird in der Regel durch Multiplikation ihrer Konzentration N_2/V mit einem entsprechenden Aktivierungskoeffizienten charakterisiert. Diese Verringerung kann man als einen Spezialfall des Widerstreits zwischen den inneren und den äußeren Bindungen in einer hier etwas komplizierteren Form betrachten, da die Schwächung der nichtdissoziierten Moleküle im betrachteten Falle nicht durch ihre gegenseitige Wechselwirkung, sondern durch die Wechselwirkung ihrer Dissoziationsprodukte verursacht wird.

Beim Einsetzen von (1a) in (1) erhalten wir für die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Gesamtkonzentration n bei gegebener Temperatur die Gleichung

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{C}{n} e^{\beta\sqrt{nx}} \qquad \left(\beta = \frac{\alpha}{kT}\right). \tag{1b}$$

Man erkennt leicht, daß der Exponentialfaktor in dieser Gleichung, der den Einfluß der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen auf den Dissoziationsgrad berücksichtigt, bei kleinen Konzentrationen n oder auch bei großen Konzentrationen, aber kleinen x, nahe bei 1 liegt und folglich den Wert von x nahezu gar nicht ändert, den man ohne Berücksichtigung dieser Wechselwirkung erhält[1]).

[1]) Nehmen wir $x \ll 1$ an und führen wir die Bezeichnung $\sqrt{nx} = y$ ein, so können wir Gleichung (1b) umschreiben in $x = \frac{C}{y^2} e^{\beta y}$. Hieraus folgt die Existenz eines Maximalwertes von x für $y = 2/\beta$, d. h. für $nx = \frac{9\varepsilon}{8\pi}\left(\frac{kT^3}{e^2}\right) \approx 10^{17}$ bei Zimmertemperatur. [Diese Gleichungen sind im russischen Original teilweise fehlerhaft. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

Einen wesentlich interessanteren und bedeutenderen Einfluß auf den Dissoziationsgrad zeigt die Konzentration der Lösung in nichttypischen oder „anomalen" Fällen, wenn die Moleküle des Lösungsmittels z. B. infolge der Kleinheit ihrer Dipolmomente oder infolge großer Abmessungen keine erhebliche Schwächung der Moleküle des gelösten Stoffes hervorrufen können. In diesem Falle kann die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes eine wesentliche Rolle spielen.

Eine direkte Berechnung der Dissoziationsenergie U als Funktion der Konzentration n unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung bietet große Schwierigkeiten. Eine Näherungslösung dieses Problems kann man jedoch auf ganz elementarem Wege erhalten, wenn man von der Betrachtung der Dielektrizitätskonstante ε der Lösung ausgeht.

Nach der Regel von WALDEN ist der Dissoziationsgrad ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln um so größer, je größer die Dielektrizitätskonstante dieser Lösungsmittel ist. Eine stark vereinfachte Erklärung dieser Beziehung beruht auf einer Anwendung des COULOMBschen Gesetzes auf die Wechselwirkung der Ionen im Molekül A^+B^-, und zwar in seiner makroskopischen Form, die einem großen Abstand dieser Ionen voneinander entspricht. Die Bindungsenergie wird dann durch die Formel

$$U = \frac{e^2}{\varepsilon r} = \frac{\text{const}}{\varepsilon}$$

ausgedrückt, d. h. sie ist der Dielektrizitätskonstanten umgekehrt proportional.

Ist die Dielektrizitätskonstante ε_0 des reinen Lösungsmittels groß (wie dies beispielsweise bei wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von Elektrolyten der Fall ist), so kann diese bei nicht sehr großen Konzentrationen des gelösten Stoffes mit der resultierenden Dielektrizitätskonstanten ε der Lösung gleichgesetzt werden.

Ist ε_0 jedoch nicht groß (größenordnungsmäßig ≈ 1), so ist der Unterschied besonders für solche gelösten Stoffe sehr wesentlich, deren Moleküle große elektrische Momente besitzen.

Setzen wir
$$U = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} U_0 \tag{2}$$

und berücksichtigen wir, daß ε bei Vergrößerung von n ziemlich schnell wachsen wird, so sehen wir, daß der Dissoziationsgrad im betrachteten Falle mit wachsendem n nach einem Gesetz wächst, das nahezu ein Exponentialgesetz ist.

Auf den Dissoziationsgrad einer Lösung kann man aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit σ schließen. Wir werden also erwarten, daß bei einem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante bei Vergrößerung der Konzentration des gelösten Stoffes annähernd ein lineares Anwachsen der Dielektrizitätskonstante der Lösung und eine exponentielle Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten sind.

Diese Beziehungen zwischen σ, ε und n sind in der Tat z. B. bei Lösungen von Oxyden der Alkalimetalle in Gläsern (sowohl in Borax- als auch in Silikatgläsern) zu beobachten. Bei einer Vergrößerung der Konzentration der Lösung auf ungefähr 30 Molprozent wächst die Dielektrizitätskonstante der Gläser um ein Mehrfaches (von Werten der Größenordnung 4 auf 12 und mehr), während ihre elektrische Leitfähigkeit (die durch die Beweglichkeit der dissozierten Ionen der Alkalimetalle hervorgerufen wird) hierbei um das Zehntausendfache und sogar millionenfach zunimmt.

Eine ganz analoge (nahezu exponentielle) Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration der „Beimischungen" ist bei vielen Elektronenhalbleitern zu beobachten, und zwar sowohl bei festen Halbleitern (beispielsweise PbS mit einem Überschuß von Blei oder Schwefel) als auch bei flüssigen (Lösungen von Na und K in flüssigem Ammoniak). Leider ist das Auftreten der oben genannten Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante in diesem Falle bisher nicht experimentell untersucht worden.

Benutzen wir die Formel von CLAUSIUS-MOSSOTTI

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3}\pi(\alpha_0 n_0 + \alpha n),$$

in der α_0 und n_0 die Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle und ihre Anzahl in der Volumeneinheit sind und α und n die analogen Bedeutungen für die nichtdissoziierten Moleküle des gelösten Stoffes haben, so führt Formel (2) unter der Voraussetzung $\alpha n \gg \alpha_0 n_0$ auf folgende Abhängigkeit der Energie U von n:

$$U = \varepsilon_0 U_0 \frac{1 - \frac{4}{3}\pi n \alpha}{1 + \frac{8}{3}\pi n \alpha}, \tag{2a}$$

die — zusammen mit Formel (1) — qualitativ mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit der Größe x oder σ von n übereinstimmt.

Um die Funktion $U(n)$ unter Benutzung der Dielektrizitätskonstanten der Lösung als Hilfsparameter genauer zu bestimmen, muß man den Einfluß des dielektrischen Mediums sowohl auf die nichtdissoziierten Moleküle als auch auf die Ionen, die bei ihrer Dissoziation entstehen, näher betrachten.

Hierbei wollen wir den Dissoziationsgrad als klein voraussetzen (was tatsächlich bei den Lösungen der Fall ist, die eine anomale Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration zeigen); die Moleküle des Lösungsmittels wollen wir als völlig undissoziiert ansehen.

Ein Molekül des gelösten Stoffes werden wir als einen elektrischen Dipol mit dem Moment p behandeln, der im Mittelpunkt einer Kugel mit dem Radius $a(\approx 10^{-8}$ cm) angeordnet ist. Die Polarisation des von den nichtdissoziierten Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes gebildeten Mediums,

die von der Wirkung dieses Moleküls herrührt, erzeugt im Innern der Kugel ein elektrisches Feld

$$E = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{p}{a^3}, \tag{3}$$

das das uns bereits bekannte „reaktive Feld" der Theorie von ONSAGER (V. Kapitel, § 3) darstellt. Diesem reaktiven Feld entspricht die Wechselwirkungsenergie oder Energie der „Solvatation"

$$V = -\frac{1}{2} E p = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{p^2}{a^3}. \tag{3a}$$

Werden die beiden das Molekül bildenden Ionen voneinander getrennt, so wird jedes der beiden einzeln vom Medium solvatiert (insbesondere „hydratiert"); ihre Solvatationsenergien sind hierbei gleich

$$V_i = -\frac{e^2}{2a_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (i = 1, 2). \tag{3b}$$

Die Verkleinerung der Dissoziationsenergie, die durch den Einfluß des umgebenden Mediums verursacht wird, ist gleich der Differenz $V - V_1 - V_2$, so daß

$$U = W - (\varepsilon - 1)\left[\left(\frac{e^2}{2a_1} + \frac{e^2}{2a_2}\right)\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon + 1}\frac{p^2}{a^3}\right] \tag{4}$$

ist, wobei W der Wert von U für $\varepsilon = 1$, d. h. im Gas, ist.

Um den Einfluß der Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen auf die Verringerung der Dissoziationsenergie zu berücksichtigen, müssen wir diesen Ausdruck mit dem vergleichen, der einer unendlichen Verdünnung entspricht. Führen wir den Index 0 für die entsprechenden Werte der Größen U, ε und p ein, so erhalten wir

$$U_0 - U = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon}\right) - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{p^2}{a^3} + \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1}\frac{p_0^2}{a^3}. \tag{4a}$$

Die elektrischen Momente p und p_0 unterscheiden sich etwas vom wirklichen Dipolmoment μ der betrachteten Moleküle im isolierten Zustand (d. h. im Gas) infolge der vom reaktiven Feld E ausgeübten Wirkung. Bezeichnen wir die Polarisierbarkeit des Moleküls AB in seiner Achsenrichtung mit β, so erhalten wir die Beziehung

$$p = \mu + \beta E,$$

die zusammen mit Gleichung (3)

$$p = \frac{\mu}{1 - \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\frac{\beta}{a^3}} \tag{4b}$$

liefert.

Ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums klein, so kann man p_0 mit μ gleichsetzen.

Wir gehen nun zur Berechnung von ε als Funktion der Konzentration n über und bemerken hierzu, daß bei großen Werten von n, die einer starken gegenseitigen Orientierung der gelösten Teilchen (und auch einer starken Dehnung derselben, die durch die Differenz $p - \mu$ gemessen wird) entsprechen, die CLAUSIUS-MOSSOTTIsche Gleichung durch die genauere Gleichung der Theorie von ONSAGER zu ersetzen ist. Die letztere kann für ein praktisch unpolares Lösungsmittel näherungsweise in der Form

$$\varepsilon = (r^2 + 2)^2 \frac{2\pi}{9} \frac{n\mu^2}{kT} \tag{5}$$

geschrieben werden, wobei r der Brechungskoeffizient des gelösten Stoffes im kondensierten Zustand ist.

Setzen wir (5) in (4a) ein, so erhalten wir einen expliziten Ausdruck für die Energie U als Funktion der Konzentration n des gelösten Stoffes. Dieser Ausdruck ist ziemlich kompliziert und enthält verschiedene Parameter (a, a_1, a_2), deren genaue Werte nicht bekannt sind. Daher kann man ihn kaum zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit, die dem Produkt nx proportional ist, als Funktion von n benutzen.

Im Grenzfalle großer Werte von ε erhält man für die Differenz $U_0 - U$ den Ausdruck

$$U_0 - U = \frac{e^2}{a_{1,2}\,\varepsilon_0} - \frac{1}{2}\frac{p^2}{a^3} \tag{5a}$$

der praktisch nicht von ε abhängt. Hier bezeichnet $a_{1,2}$ den Mittelwert der Atomradien, p ist gleich $\frac{\mu}{1 - \beta/a^3}$. Für $a_{1,2} \approx 2 \cdot 10^{-8}$, $p \approx 10^{-18}$ und $\varepsilon_0 \approx 4$ ist die Differenz $U_0 - U$ von der Größenordnung 1,4 eV, d. h. 32000 cal/mol, was größer ist als die Werte von U, die man experimentell für konzentrierte Alkaligläser erhält.

Der durch Gleichung (5a) definierte Wert U kann negativ sein. In diesem Falle müssen die gelösten Moleküle bei beliebig tiefen Temperaturen vollständig dissoziieren. Solche „spontane" Dissoziation (die nicht durch Wärmebewegung hervorgerufen wird, sondern dadurch, daß sie energetisch günstig ist) kann sowohl bei Lösungen, als auch bei einer Reihe von reinen Stoffen (z. B. bei Salzen) im festen oder geschmolzenen Zustand beobachtet werden.

Führt die Wechselwirkung der heteropolaren Moleküle A^+B^- nur zu einer Schwächung derselben, nicht aber zur Selbstdissoziation, so können wir die Größe dieser Schwächung genauer berechnen, wenn wir nicht den Umweg über die Betrachtung der Dielektrizitätskonstante des von diesen Molekülen gebildeten Körpers gehen. Besonders einfache Ergebnisse erhält man bei tiefen Temperaturen, wo man die Moleküle als in Richtung des auf sie wirkenden lokalen Feldes F orientiert annehmen kann. Hierbei wird das elektrische Moment jedes Moleküls um $p - p_0 = \alpha F$ vergrößert. Da das Feld F andererseits selbst diesem vergrößerten Moment proportional ist, können wir es in der Form

$$F = \frac{p}{p_0} F_0$$

darstellen, wobei F_0 der $p = p_0$ entsprechende Wert des Feldes ist (p_0 ist das Moment eines isolierten Moleküls). Setzen wir diesen Ausdruck in die vorhergehende Formel ein, so erhalten wir

$$p = p_0 + \alpha F_0 \frac{p}{p_0},$$

d. h.

$$p = \frac{p_0}{1 - \frac{\alpha F_0}{p_0}}.$$

Das Feld F_0 ist größenordnungsmäßig gleich p_0/a^3, wobei a der Abstand zwischen benachbarten Molekülen ist. Bezeichnen wir ihre Anzahl $1/a^3$ in der Volumeneinheit mit n und berücksichtigen wir die Möglichkeit einer Änderung von n durch eine allseitige Dehnung oder eine Kompression des Körpers, so können wir p als Funktion von n wie folgt umschreiben:

$$p = \frac{p_0}{1 - \alpha n}. \tag{6}$$

Bei einer Annäherung von n an den Grenzwert $1/\alpha$ strebt dieser Ausdruck gegen Unendlich, was offensichtlich dem Zerreißen der Moleküle, d. h. ihrer Selbstdissoziation entspricht. Natürlich wird die vorstehende Gleichung unter diesen Bedingungen für quantitative Berechnungen unbrauchbar. Somit charakterisiert sie lediglich die Tendenz der Körper zur Selbstdissoziation bei Kompression, während ihre Moleküle unter normalen Bedingungen gewissermaßen isoliert bleiben.

Völlig ähnliche Ergebnisse müssen bei Körpern zu beobachten sein (und werden tatsächlich beobachtet), deren Teilchen nur eine Elektronenpolarisierbarkeit besitzen, z. B. bei sehr stark komprimierten Metalldämpfen oder bei konzentrierten Lösungen der Alkalimetalle. BIRCH[1] hat gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit von Quecksilberdämpfen, die unter gewöhnlichen Bedingungen gleich Null ist, im überkritischen Bereich bei einer Drucksteigerung außerordentlich schnell anwächst, wobei sie sich der elektrischen Leitfähigkeit des flüssigen Metalls nähert. Hierbei zeigt die Temperatur keinen wesentlichen Einfluß auf den Ionisationsgrad, der durch die Verringerung der Ionisationsenergie U anwächst, die beim kondensierten Metall negativ wird. Dieses Ergebnis entspricht der Vorstellung von einer Selbstionisation der Atome durch wechselseitiges Zerreißen analog dem früheren Schema für die Ionenmoleküle. Jedes Atom besitzt nämlich ein elektrisches Moment, das sich zeitlich schnell ändert und das die anderen Atome in der Richtung des von ihm erzeugten Feldes polarisiert. Diese gegenseitige Polarisation der Atome wird gemäß der LONDONschen Theorie durch die VAN DER WAALSschen Kräfte verursacht. Somit kann die potentielle Energie eines Atoms, z. B. von flüssigem oder festem Argon, bezüglich der umgebenden Atome dem Mittelwert der Größe $-\frac{1}{2} \cdot \Delta p \cdot F$ gleichgesetzt werden, wobei

[1] BIRCH, Phys. Rev. (2) 40, 1054, 1932.

$\Delta p = \alpha F$ ist und $F \approx p/r^3$ das „lokale Feld“ darstellt, das durch die spontanen, zeitlich schnell fluktuierenden Dipolmomente der umgebenden Atome hervorgerufen wird. Setzen wir $p = p_0 + \Delta p$ und $r^3 = 1/n$, so kommen wir wieder zur Formel (6). Hier entspricht der Fall $\alpha n > 1$ einer spontanen Ionisation der Atome, d. h. dem Übergang der Elektronen aus dem gebundenen Zustand in den freien oder richtiger, in den kollektivierten. Mit anderen Worten: Körper, für die das Produkt aus der Atomkonzentration im flüssigen oder festen Zustand und ihrer Polarisierbarkeit (im gasförmigen Zustand) gleich oder größer als 1 ist, sind Metalle, die übrigen sind Dielektrika oder Halbleiter. Dieses Kriterium des metallischen Zustandes wurde bereits vor vielen Jahren, wenn auch in einer etwas anderen Form, von HERTZFELD gefunden. HERTZFELD erhielt nämlich, als er die Polarisation eines Körpers unter dem Einfluß des äußeren Feldes betrachtete, wobei er die LORENTZ-Formel für das effektive Feld benutzte:

$$\Delta p = \alpha E_{\text{eff}} = \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} P\right)$$

oder, indem er P durch $n \cdot \Delta p$ ersetzte,

$$\Delta p = \frac{\alpha E}{1 - \frac{4\pi}{3} n\alpha}.$$

Dieser Ausdruck wird für $\alpha n = \frac{3}{4\pi}$ unendlich, was nach HERTZFELD eben das Kriterium für den metallischen Zustand ist.

Wir bemerken schließlich noch, daß AgCl-Kristalle, die sich unter gewöhnlichen Bedingungen wie Elektronenhalbleiter mit einer kleinen, jedoch positiven Ionisationsenergie U verhalten, bei Drucken in der Größenordnung von 40000 at nach BRIDGMAN die für Metalle charakteristische Leitfähigkeit erhalten, die mit zunehmender Temperatur nicht wächst, sondern umgekehrt schwach abnimmt. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Ionisationsenergie U bei den genannten Drucken negativ wird, so daß die Ionisation der Atome den thermischen Charakter verliert und der Einfluß einer Temperaturerhöhung nur noch auf eine Verkleinerung der freien Weglänge der Elektronen hinausläuft (siehe I. Kapitel, § 7).

§ 3. Die elektrische Leitfähigkeit und die Zähigkeit geschmolzener Salze und binärer Gemische

Obwohl die Na^+Cl^--Moleküle eines Kochsalzkristalls vollständig in Ionen dissoziiert sind, ist ihre elektrische Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkt gleich Null, im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit der Metalle, die hier gerade unendlich groß ist. Dieser Unterschied wird dadurch verursacht, daß die freien (oder kollektivierten) Elektronen, von denen die elektrische Leitfähigkeit der Metalle abhängt, in diesen keinerlei Gleichgewichtslagen be-

sitzen und für ihre Verschiebung durch das Metall keine Aktivierungsenergie benötigen, entweder weil die Potentialschwellen fehlen oder weil sie derartige Schwellen nach dem quantenmechanischen „Tunneleffekt" durchqueren können.

Bei Ionen ist ein Tunneleffekt infolge der im Vergleich zu den Elektronen riesig großen Masse nicht möglich. Für ihre Wanderung durch den Kristall ist eine erhebliche Aktivierungsenergie erforderlich, die sich aus der Dissoziations- oder Leerstellenbildungsenergie U und einer zusätzlichen Aktivierungsenergie ΔU zusammensetzt, die für die Verschiebung der Leerstellen und der verlagerten Atome von einem Platz zum anderen erforderlich ist. Deshalb erlangt ein NaCl-Kristall, obwohl er bereits beim absoluten Nullpunkt der Temperatur im genannten Sinne vollständig dissoziiert ist, erst bei relativ hohen Temperaturen eine merkliche elektrische Leitfähigkeit σ. Hierbei wird σ als Funktion von T durch eine Formel der Form $\sigma = Ce^{-\frac{U + \Delta U}{kT}}$ oder $\sigma = Ce^{-\frac{\frac{1}{2}U + \Delta U}{kT}}$ ausgedrückt, in der U die Energie für die Bildung von „Paaren" bezeichnet, die aus einem verlagerten Atom und einer Leerstelle bestehen.

Im Maße der Annäherung an die Schmelztemperatur T_f wird die Energie U kleiner. Sie bleibt jedoch auch in unmittelbarer Nähe von T_f noch von Null verschieden, solange die für den Kristall charakteristische Fernordnung in der Anordnung der Ionen erhalten bleibt. Es ist aber natürlich anzunehmen, daß sie nach dem Schmelzen des Kristalls, d. h. nach dem Verschwinden der Fernordnung, zu Null wird. In der Tat ist es beim Fehlen von Gitterpunkten, in denen Ionen des einen oder des anderen Vorzeichens angeordnet werden könnten, nicht mehr sinnvoll, von verlagerten Ionen und von Leerstellen zu sprechen (wenigstens nicht im gleichen Sinne wie beim Kristall). Bleibt hierbei die „Selbstdissoziation" der Moleküle in Ionen erhalten, d. h. bleibt der Dissoziationsgrad der Schmelze gleich 1, so wird die elektrische Leitfähigkeit nur durch die Beweglichkeit der Ionen beider Vorzeichen bestimmt, ebenso wie bei schwachen wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte; die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird dann allein durch die zusätzliche Aktivierungsenergie ΔU verursacht.

Im I. Kapitel, § 6, wurde gezeigt, daß bei binären Kristallen, wie NaCl, von den vier denkbaren Stromträgern (verlagerte Ionen beider Vorzeichen und Leerstellen beider Vorzeichen) faktisch nur einer zu berücksichtigen ist, nämlich der, für den die Energie $U + \Delta U$ den kleinsten Wert besitzt. Da bei einem geschmolzenen Salz die Leerstellen entfallen, haben wir hier nur zwei Formen von Stromträgern zu unterscheiden, nämlich die positiven und die negativen Ionen, wobei wiederum die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze praktisch vollständig durch die Ionenart bewirkt wird, für die die Aktivierungsenergie ΔU den kleineren Wert besitzt. Diese beweglicheren Ionen sind in der Regel die positiven, da ihre Abmessungen kleiner sind als die der negativen Ionen (die ersteren verlieren nämlich ihre äußeren Elektronen, die sie an die

zweiten abgeben). Von dieser Regel sind natürlich auch Ausnahmen möglich. So ist z. B. das negative Ion von geschmolzenem CsF tatsächlich beweglicher als das positive. Diese Frage kann experimentell mit Hilfe der gleichen Methoden gelöst werden, die zur Bestimmung der Elektronenbeweglichkeiten in elektrolytischen Lösungen benutzt werden. Im letzteren Falle besitzen die Ionen beider Vorzeichen jedoch Beweglichkeiten von gleicher Größenordnung, die näherungsweise nach der Formel von STOKES berechnet werden können und die in gleicher Weise von der Temperatur abhängen; sie sind nämlich der Zähigkeit des Lösungsmittels umgekehrt proportional. Bei geschmolzenen Salzen kann die Aktivierungsenergie ΔU für die Ionen beider Vorzeichen sehr verschiedene Werte besitzen, denen sehr verschiedene Werte der Beweglichkeit entsprechen, die sich erst bei sehr hohen Temperaturen einander zu nähern beginnen.

Während die elektrische Leitfähigkeit eines geschmolzenen Salzes von den beweglichsten (positiven) Ionen abhängt, wird seine Zähigkeit umgekehrt durch die am wenigsten beweglichen (negativen) Ionen bestimmt. Obgleich tatsächlich am zähen Fließen eines geschmolzenen Salzes unbedingt Ionen beider Vorzeichen beteiligt sind, wird die Geschwindigkeit dieses Fließens, das vom molekular-kinetischen Standpunkt aus in einem Übergang einzelner Ionen aus ihren Ausgangsgleichgewichtslagen in benachbarte Lagen (die vorzugsweise in der Strömungsrichtung der Flüssigkeit liegen) besteht, durch die langsameren Ionen begrenzt[1]).

Diese Beziehung kann am Beispiel der geschmolzenen Metalle verdeutlicht werden, deren elektrische Leitfähigkeit praktisch ganz allein durch die Elektronen bewirkt wird, deren Zähigkeit aber von den positiven Ionen abhängt. Die elektrische Leitfähigkeit eines geschmolzenen Salzes wird durch die Formel

$$\sigma = \alpha_1 n e^2 \tag{7}$$

angegeben, worin n die Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit bedeutet, $\pm e$ ihre Ladung und α_1 die Beweglichkeit der beweglicheren (positiven) Ionen ist. Der Zähigkeitskoeffizient η kann durch die Beweglichkeit α_2 und den „Radius“ a_2 der weniger beweglichen (negativen) Ionen mit Hilfe der STOKESschen Formel

$$\eta = \frac{1}{6\pi \alpha_2 a_2} \tag{7a}$$

ausgedrückt werden.

Berücksichtigen wir die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten α_1 und α_2, die durch die Energien ΔU_1 und ΔU_2 bestimmt ist, so erhalten wir

$$\sigma = A e^{-\frac{\Delta U_1}{kT}}, \quad \eta = B e^{\frac{\Delta U_2}{kT}},$$

worin A und B praktisch konstante Koeffizienten sind. Hieraus ergibt sich

[1]) J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR 6, 339, 1937.

folgende Beziehung:

$$\sigma^m \eta = \text{const}, \tag{8}$$

wobei

$$m = \frac{\Delta U_2}{\Delta U_1} > 1 \tag{8a}$$

ist.

Diese Relation stimmt gut mit den Versuchsergebnissen für geschmolzene Salze und Gläser überein. Wir führen eine Tabelle von m-Werten an, die K. S. EWSTROPIJEW experimentell bestimmte:

Geschmolzener Leiter	m
$NaNO_3$	1,23
KNO_3	1,23
AgBr	7,59
AgCl	5,26
Diäthylammonpikrat	1,20
Glas C-22	1,55
Glas Nr. 3	7,17

Wir bemerken hierzu, daß die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Zähigkeit bei verdünnten Lösungen starker Elektrolyte durch die Formel $\sigma \cdot \eta = \text{const}$ ausgedrückt wird, die unmittelbar daraus folgt, daß die Beweglichkeit der Ionen der Zähigkeit des Lösungsmittels umgekehrt proportional ist. Bei konzentrierteren Lösungen oder bei reinen Gläsern, z. B. bei Boranhydrid B_2O_3, treten Abweichungen auf, die durch die unvollständige Dissoziation der Moleküle verursacht sind.

Die Aktivierungsenergien ΔU_1 und ΔU_2 hängen von den Wechselwirkungen der Ionen jedes Vorzeichens sowohl miteinander als auch mit den Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ab. Diese Tatsache kann durch Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit oder der Zähigkeit von Gemischen zweier oder mehrerer geschmolzener Salze bei verschiedenen Konzentrationen beider Komponenten festgestellt werden, wenn beide Salze als Ionen größter Beweglichkeit Ionen ein und derselben Sorte besitzen, die die elektrische Leitfähigkeit des Gemisches bestimmen, oder gemeinsame Ionen geringster Beweglichkeit besitzen, die die Zähigkeit bestimmen.

Wir betrachten als Beispiel eine geschmolzene Mischung von AgCl und AgBr. Ihre elektrische Leitfähigkeit wird durch die Silberionen nach der Formel

$$\sigma = \alpha e^2 (n_1 + n_2)$$

bestimmt, wobei n_1 und n_2 die Molekularkonzentrationen von AgCl und AgBr sind und α die Beweglichkeit der Ag^+-Ionen in diesem Gemisch darstellt. Die Aktivierungsenergie ΔU, die die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit α bestimmt, muß eine Funktion der relativen Konzentrationen $C_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ und $C_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ sein. Die einfachste und natürlichste Funktion ist die lineare:

$$\Delta U = \Delta U_0 + C_1 \Delta U_1 + C_2 \Delta U_2. \tag{9}$$

Da α und folglich auch σ proportional $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ sind, folgt, daß die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Gemisches aus beiden Salzen von ihren Konzentrationen durch eine Formel der Form

$$\ln \sigma = \text{const} - C_1 \Delta U_1 - C_2 \Delta U_2 = \text{const}' - (\Delta U_2 - \Delta U_1) C_2 \quad (9\text{a})$$

angegeben wird. Diese Formel stimmt gut mit Versuchsergebnissen überein, die BARSAKOWSKI erhielt.

Ein analoges Ergebnis ist für die Abhängigkeit des Zähigkeitskoeffizienten des Gemisches zweier Salze von den relativen Konzentrationen der Komponenten zu erwarten, wenn diese das gleiche (wenig bewegliche) Anion enthalten.

Im allgemeinen Falle eines Gemisches zweier Salze mit verschiedenen Kationen und Anionen sind die Dinge wesentlich komplizierter.

Etwas einfacher verhalten sich zwei keine Ionen bildende Flüssigkeiten, deren Moleküle unversehrt und voneinander isoliert bleiben. Der Versuch zeigt, daß die Abhängigkeit der Zähigkeit des Gemisches von der relativen Konzentration einer der Komponenten (angenommen: der zweiten) durch Kurven nach Abb. 50 dargestellt wird. Hierbei beobachtet man nach der Ordinatenseite hin gewölbte Kurven (+), wenn die Lösung (extrapoliert auf den Fall unendlicher Verdünnung) mit einer Wärmeabgabe verbunden ist, und konkave Kurven (—) dann, wenn der Lösungsvorgang mit einem Verbrauch an Wärme verbunden ist[1]). Mit anderen Worten: Man beobachtet erhöhte Werte für die Zähigkeit in der Darstellung (η, C), wenn die Bindung zwischen verschiedenartigen Molekülen stärker ist, als die zwischen gleichartigen, und verringerte Werte im entgegengesetzten Falle.

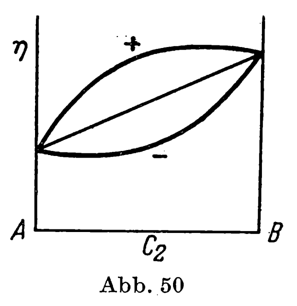


Abb. 50

Dieses Ergebnis ist vom Standpunkt der oben dargelegten Theorie aus völlig natürlich. Ist die Konzentration der zweiten Flüssigkeit klein, so kann die Zähigkeit ganz auf die Rechnung der ersten gesetzt werden. Hierbei darf man die Aktivierungsenergie jedoch nicht als konstant betrachten, sie wird vielmehr eine lineare Funktion der Konzentration von folgender Form sein:

$$\Delta U_1 = C_1 \Delta U_{1,1} + C_2 \Delta U_{1,2} = \Delta U_{1,1} + (\Delta U_{1,2} - \Delta U_{1,1}) C_2 .$$

Wäre die Wechselwirkung zwischen gleichartigen und verschiedenartigen Molekülen gleich, d. h. würde die Aktivierungsenergie ΔU_1 nicht von der Konzentration abhängen, so würde sich die Zähigkeit linear mit der Konzentration ändern (die Gerade in der Abb. 50), wobei sie für $\eta_2 > \eta_1$ mit C_2 wachsen würde. Ist die Bindungsenergie $U_{1,2}$ zwischen verschiedenen Teil-

[1]) Entsprechende Werte wurden auf meine Bitte hin von LAWRUCHIN für 20 verschiedene organische Flüssigkeitsgemische zusammengestellt. Sie zeigen keine einzige Ausnahme von der oben angegebenen Regel.

chen größer als die Bindungsenergie $U_{1,1}$ zwischen gleichartigen Teilchen, so ist auch die Aktivierungsenergie $\Delta U_{1,2}$ größer als $\Delta U_{1,1}$ und folglich wächst der Mittelwert ΔU_1 der Aktivierungsenergie mit C_2 an. Unter diesen Bedingungen wächst der Zähigkeitskoeffizient stärker als linear; dies führt auf eine Kurve (η, C_2), die eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zu einem Maximum zeigt. Entsprechend zeigt die Kurve (η, C_2) für $\Delta U_{1,2} < \Delta U_{1,1}$ und $\Delta U_{2,2}$ die Tendenz zu einem Minimum.

Um eine Funktion $\eta(C)$ zu ermitteln, die für beliebige relative Konzentrationen angewandt werden kann, kehren wir zur Leerstellentheorie der Flüssigkeiten zurück, die im § 4 des IV. Kapitels dargelegt wurde. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie, die zur Bildung einer Leerstelle mit den Mindestabmessungen erforderlich ist, die eine Verschiebung der Teilchen des Gemisches ermöglichen, ist selbstverständlich als eine quadratische Funktion der relativen Konzentrationen, d. h. nach der Formel

$$\Delta U = \frac{1}{2}\Delta U_{1,1} C_1^2 + \Delta U_{1,2} C_1 C_2 + \frac{1}{2}\Delta U_{2,2} C_2^2, \tag{10}$$

anzusetzen. Setzen wir hier, wie bei den reinen Flüssigkeiten,

$$\eta = A e^{\frac{\Delta U}{kT}}$$

und vernachlässigen wir die Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten A, so erhalten wir für die entsprechende Funktion des Zähigkeitskoeffizienten einen Ausdruck der Form

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{1}{2}\Delta U_{1,1} C_1^2 + \Delta U_{1,2} C_1 C_2 + \frac{1}{2}\Delta U_{2,2} C_2^2, \tag{10a}$$

der für $C_2 \ll 1$ in die lineare Formel

$$\ln \eta = \text{const} + (\Delta U_{1,2} - \Delta U_{1,1}) C_2$$

übergeht, die bereits früher betrachtet wurde. Bei geeigneter Wahl des Wertes $\Delta U_{1,2}$ der gegenseitigen Aktivierungsenergie beschreibt diese Formel bei gegebenen Werten der Energien $\Delta U_{1,1}$ und $\Delta U_{2,2}$, die die Temperaturabhängigkeit für jede der gemischten Flüssigkeiten einzeln bestimmen, die Konzentrationsabhängigkeit von η richtig.

Wir merken an, daß ARRHENIUS bereits vor langer Zeit für die Zähigkeit flüssiger binärer Gemische die logarithmische Formel

$$\ln \eta = \frac{n_1 \ln \eta_1 + n_2 \ln \eta_2}{n_1 + n_2}.$$

aufstellte, die von LEDERER noch durch ein der Mischungswärme proportionales Glied ergänzt wurde. Formel (10a) kann in der Form

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{1}{2}(C_1^2 \ln \eta_1 + C_2^2 \ln \eta_2) + C_1 C_2 \ln \eta_{1,2} \tag{10b}$$

geschrieben werden, wobei $\eta_{1,2}$ einen Hilfskoeffizienten, die „gegenseitige Zähigkeit" der beiden Flüssigkeiten, darstellt. Da die Zähigkeit eines Ge-

misches durch die Wechselwirkung zwischen den das Gemisch bildenden Molekülen bestimmt wird, ist es einleuchtend, daß der resultierende Zähigkeitskoeffizient η nicht allein durch den Zähigkeitskoeffizienten η_1 und η_2 der Bestandteile ausgedrückt werden kann, wie es ARRHENIUS annimmt, sondern daß η unbedingt eine Größe vom Typ $\eta_{1,2}$ enthalten muß, die die Wechselwirkung der verschiedenartigen Moleküle miteinander kennzeichnet.

§ 4. Chemisch komplizierte Stoffe und ihre Lösungen

Wir beschränkten uns bisher auf relativ einfache Stoffe, auf einatomige (Metalle) oder zweiatomige (Salze) im festen oder flüssigen Zustand. Wir betrachten nun verschiedene charakteristische Besonderheiten von chemisch kompliziert aufgebauten Substanzen mit großen Molekülen, die aus einer großen Anzahl von Atomen bestehen.

Solche Makromoleküle (z. B. die Moleküle von Kautschuk, Eiweiß und anderen hochpolymeren Stoffen) können keine gasförmige Phase bilden. Auch dann, wenn sie im kondensierten (festen oder flüssigen) Zustand miteinander nur durch relativ schwache Kräfte vom VAN DER WAALSschen Typ verbunden sind, kann ihre Verdampfungsenergie, die nach der Theorie von LANGMUIR (die wir im VI. Kapitel, § 5, betrachteten) ihrer Oberfläche q proportional ist, größer als die Energie sein, die zum Zerreißen einer der chemischen Bindungen erforderlich ist, die die einzelnen Atome und Radikale, aus denen das Molekül aufgebaut ist, zusammenhalten.

In diesen Fällen wird die Verdampfung eines kondensierten Körpers von einer Dissoziation der Oberflächenmoleküle begleitet, die sozusagen „in Einzelteilen“ wegfliegen. Die Mindestabmessungen der letzteren, die dieser Bedingung genügen, kann man wie folgt abschätzen: Wir nehmen z. B. an, daß die Moleküle Kugelform besitzen. Dann ist die Oberfläche q eines Moleküls größenordnungsmäßig dem Quadrat seines Durchmessers d und die Verdampfungsenergie dem Produkt $d^2 \cdot \sigma$ gleich, wobei σ die Oberflächenspannung des entsprechenden Stoffes ist. Eine Verdampfung ohne Dissoziation kann nur dann erfolgen, wenn $\sigma \cdot d^2 < w$ ist, wobei w die Energie der schwächsten chemischen Bindung zwischen den einzelnen Atomen oder Radikalen im Molekül ist. Wir sehen somit, daß der Durchmesser d des Moleküls kleiner als $\sqrt{w/\sigma}$ sein muß. Setzen wir $w = 10^5$ cal/mol $= 7 \cdot 10^{-12}$ erg und $\sigma = 30$ erg/cm^2, so erhalten wir $d < 4 \cdot 10^{-6}$ cm. Dieser Grenzwert ist als sehr hoch zu betrachten. Er entspricht einem Molekulargewicht von der Größenordnung einer Million. In Wirklichkeit findet eine Dissoziation der Moleküle beim Verdampfungsprozeß schon bei wesentlich kleineren Abmessungen statt. Dies bezieht sich insbesondere auf Ionenmoleküle vom NaCl-Typ, die sich jedoch von den in diesem Paragraphen betrachteten Makromolekülen dadurch unterscheiden, daß sie auch im kondensierten Zustand nicht unversehrt bleiben, sondern Selbstdissoziation zeigen. Bei NaCl und anderen etwas komplizierteren Ionenverbindungen verschwindet die Dissoziation der Moleküle im gasförmigen Zustand praktisch bei nicht zu hohen Temperaturen.

Ganz anders liegen die Dinge bei hochmolekularen Stoffen. Wenn deren Moleküle im gasförmigen Zustand existieren könnten, so würden sie sich wie kleine feste Teilchen bei der entsprechenden Temperatur verhalten. Ist diese nicht zu niedrig, so müssen diese Teilchen „verdampfen" und eine gasförmige Phase bilden, die aus ihren Dissoziationsprodukten besteht. Den Grad dieser Dissoziation kann man mit Hilfe der allgemeinen Formeln der Theorie des chemischen Gleichgewichtes in gasförmigen Systemen oder auch nach der allgemeinen Theorie des Gleichgewichtes zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase bestimmen, wenn man diese auf die einzelnen Makromoleküle anwendet, wobei man letztere als feste Körper behandelt, die aus gleichartigen Atomen bestehen. Es ist leicht zu zeigen, daß Makromoleküle in der gasförmigen Phase nur bei so niedriger Temperatur unversehrt erhalten bleiben könnten, daß dabei ihre Konzentration verschwindend klein wäre. Außerdem würde ihre Konzentration bei diesen Bedingungen unter dem Einfluß der Schwerkraft so schnell abnehmen, daß man sie nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des von ihnen gebildeten kondensierten Körpers nachweisen könnte.

Aus diesen beiden Gründen können hochmolekulare Verbindungen nur im kondensierten Zustand existieren, in chemisch reiner Form oder in Form von (flüssigen oder festen) Lösungen, wobei die Wirkung des Lösungsmittels einerseits in einer Verringerung der für die Trennung der Makromoleküle erforderlichen Energie besteht (diese Energie ist gleich der Differenz aus $q \cdot \sigma$ und $q \cdot \sigma'$, wobei σ' die Oberflächenspannung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ist) und andererseits in der Verringerung der Schwerkraftwirkung (nach dem Archimedischen Prinzip).

Es ist jedoch zu beachten, daß die Makromoleküle auch im kondensierten Zustand zum Teil dissoziiert sein werden. Dies bezieht sich insbesondere auf chemisch reine Stoffe, da der Grad der „Selbstdissoziation" der Makromoleküle in dem von ihnen selbst gebildeten Medium im allgemeinen größer als in einem fremden Lösungsmittel ist. Dieses Ergebnis folgt aus dem allgemeinen Prinzip des Widerstreits zwischen äußeren und inneren Bindungen, das wir im § 1 betrachtet haben, insbesondere dann, wenn die durch die Oberflächenspannung des entsprechenden Stoffes gekennzeichnete Bindung zwischen benachbarten Molekülen groß ist.
Ebenso wie bei den einfachen Molekülen, die ähnlich den HCl-Molekülen im festen Zustand unversehrt erhalten und voneinander isoliert bleiben, führt diese „Selbstdissoziation" einerseits zur Bildung verlagerter Atome, die im Zwischenraum zwischen den Makromolekülen wandern (d. h. die über deren Oberfläche und teilweise auch durch deren Volumen hindurch kriechen), und andererseits zur Bildung atomarer Leerstellen.

Wenn die Leerstellen in unmittelbarer Nähe von Atomen der gleichen Art liegen (wie dies z. B. bei den Wasserstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette der aliphatischen Verbindungen der Fall ist), dann können diese Leerstellen sowohl im Innern des Makromoleküls wandern, als auch von einem Makromolekül zu einem benachbarten übergehen, ebenso wie es in einem Kristall der Fall ist.

Diese beiden Typen von Diffusionsbewegungen ergeben eine vollständige Vermischung aller gleichartigen Atome, aus denen der betrachtete Körper (der Kristall) besteht. Somit erfolgt der Prozeß der Diffusionsvermischung dieser Atome bei chemisch komplizierten Stoffen im festen (kristallinen) Zustand nicht durch Verschiebung von ganzen Molekülen[1]), sondern durch Verschiebung (einschließlich der Dissoziations- und Rekombinationsprozesse) der einzelnen Atome, aus denen sie aufgebaut sind.

Das zähe Fließen molekularer und insbesondere hochmolekularer Flüssigkeiten kann offensichtlich nicht durch diese Art von Atomverschiebung, d. h. durch eine individuelle Selbstdiffusion der Atome, die durch die äußeren Kräfte nach dieser oder jener Seite gerichtet wird, verursacht werden. Diesen Mechanismus des zähen Fließens, den wir in den §§ 1 und 2 des IV. Kapitels betrachteten, können wir nur auf einfache Flüssigkeiten anwenden. Bei großen Molekülen ist der Hauptmechanismus, der ihre Beweglichkeit ergeben kann, der im § 4 des IV. Kapitels betrachtete Mechanismus der Kavitationsfluktuationen. Wie bereits dort bemerkt wurde, unterscheiden sich die durch diese Fluktuationen hervorgerufenen Leerstellen und Risse wesentlich von den atomaren Leerstellen, denen wir in kristallinen Stoffen bei hohen Temperaturen begegnen und die auch im flüssigen Zustand bei hochmolekularen Stoffen auftreten können, die jedoch keinen Einfluß auf deren Liquidität haben. Offensichtlich wird letztere bei einer gegebenen Temperatur um so kleiner sein, je größer die Abmessungen der Moleküle sind. Tatsächlich hängen die Abmessungen der durch die Wärmebewegung hervorgerufenen Kavitationen (Leerstellen, Risse) praktisch nicht von den Abmessungen der Moleküle selbst ab, sondern werden nur durch die Oberflächenspannung des entsprechenden Stoffes (die für die Mehrzahl der Flüssigkeiten die gleiche Größenordnung besitzt) bestimmt. Ist die Anzahl dieser Mikrohöhlungen gleich der Anzahl der Moleküle (siehe III. Kapitel, § 10), so ist das Gesamtvolumen der Kavitationen, d. h. das freie Volumen der Flüssigkeit, dem Volumen der einzelnen Moleküle umgekehrt proportional, und folglich ist die Zähigkeit der Flüssigkeit dem Molekularvolumen oder, grob gesagt: dem Molekulargewicht, direkt proportional.

Diese Schlußfolgerung stimmt qualitativ mit den experimentellen Daten überein. Sie erklärt insbesondere die Tatsache, daß hochmolekulare Stoffe bei Zimmertemperatur praktisch fest sind. Während verschiedene von ihnen bei hinreichend hohen Temperaturen so fluid sind, daß sie als Flüssigkeiten behandelt werden können, dissoziieren andere hierbei in kleinere Moleküle, so daß diese Stoffe in ihrer ursprünglichen chemisch komplizierten Form nur im festen (amorphen oder kristallinen) Zustand existieren. Dies bezieht sich insbesondere auf Makromoleküle mit komplizierter Form und innerer Bewegung, wie z. B. die Moleküle von Gummi und anderen hochpolymeren Stoffen.

Wir bemerken hierzu, daß die innermolekulare Beweglichkeit solcher Körper (die beispielsweise durch die Biegsamkeit der sie bildenden fadenförmigen Moleküle verursacht wird) ihnen ganz spezifische mechanische

---

[1]) In diesem Falle wäre die Vermischung nicht vollständig.

Eigenschaften verleiht, die bei gewöhnlichen festen Körpern nicht zu finden sind und wegen derer diese Körper einer besonderen Zwischenklasse von Stoffen zugerechnet werden, die man „gummiartig“ oder „weich“ nennen könnte.

Durch Mischung eines hochmolekularen Stoffes mit relativ einfachen Stoffen kann man Körper mit einer erheblich geringeren Zähigkeit erhalten; bei niedriger Konzentration der hochmolekularen Komponente erhält man Lösungen mit relativ geringer Zähigkeit, die auch bei niedrigen Temperaturen flüssig bleiben. Übrigens zeigen auch diese Flüssigkeiten in ihrem Verhalten Abweichungen von den gewöhnlichen einfachen Flüssigkeiten, die z. B. in einer Verringerung der Zähigkeit bei Erhöhung des Geschwindigkeitsgradienten oder auch im Auftreten einer endlichen Grenze der Liquidität zum Ausdruck kommen (sogenannte „Nicht-NEWTONsche“ Flüssigkeiten).

Es ist schließlich zu bemerken, daß bei chemisch reinen hochmolekularen Stoffen, ähnlich dem Gummi, der Schmelzprozeß im Übergang vom kristallinen Zustand in einen praktisch *festen* — oder „weichen“, aber nicht „flüssigen“ — Zustand mit amorpher Struktur besteht. Somit ist die übliche Vorstellung vom Schmelzen als dem Übergang in den *flüssigen* Zustand in diesem Falle völlig unbrauchbar.

§ 5. Lösungen hochmolekularer und polymerer Stoffe

Die im § 3 dargelegten Ergebnisse sind auf Gemische von Flüssigkeiten anwendbar, die aus Molekülen mit mehr oder weniger gleichen Abmessungen bestehen. Sind die gelösten Moleküle sehr groß gegenüber den Lösungsmittelmolekülen, so daß sie sich in ihren Abmessungen kolloidalen Teilchen nähern, dann sind die üblichen Vorstellungen von der Wärmebewegung der Moleküle in Flüssigkeiten auf sie nicht anwendbar, und ihr Einfluß auf die Zähigkeit des Gemisches (der Lösung) kann nur in einer Änderung des Faktors vor dem Exponentialausdruck in der Formel $\eta = A \cdot e^{\frac{W}{kT}}$ zum Ausdruck kommen, während die Aktivierungsenergie W den gleichen Wert beibehält, den sie für das reine Lösungsmittel besitzt. Dieser Einfluß führt zu einer Änderung im Charakter des zähen Fließens der Flüssigkeit (des Lösungsmittels) bei den gegebenen äußeren Bedingungen, und zwar durch das Anhaften von Molekülen dieser Flüssigkeit an den gelösten oder richtiger, in sie „eingetauchten“ Teilchen, die die gleichmäßige Verteilung des Geschwindigkeitsgradienten um so stärker stören, je größer ihre Abmessungen sind.

Da ein eingetauchtes Teilchen sich als Ganzes mit dem Flüssigkeitsstrom bewegt, so hebt das Vorhandensein dieses Teilchen den Geschwindigkeitsgradienten innerhalb des von ihm eingenommenen Volumens φ auf. Bleibt hierbei die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit an entfernteren Punkten unverändert, so wird diese Aufhebung des normalen Geschwindigkeitsgradienten innerhalb des Volumens φ ausgeglichen durch eine Vergrößerung des Gradienten in den Flüssigkeitsschichten, die das Teilchen unmittelbar umgeben. Nehmen wir z. B. an, daß diese Kompensation in einer Verdoppelung des Gradienten in der angrenzenden Schicht mit dem gleichen

Volumen φ besteht. Da die infolge der Zähigkeit in der Volumeneinheit der Flüssigkeit abgegebene Energie dem Quadrat des Geschwindigkeitsgradienten proportional ist, wird im betrachteten Fall die Energieabgabe an das das Teilchen umgebende Volumen φ vervierfacht. Ziehen wir hiervon die Energie ab, die im Volumen 2φ beim Fehlen des Teilchens im Volumen φ abgegeben würde, so erhalten wir eine Gesamtvergrößerung der Energiedissipation für das Volumen 2φ auf das Doppelte. Somit werden die thermischen Verluste durch die Zähigkeit beim Vorhandensein von eingetauchten Teilchen proportional dem Produkt aus dem Zähigkeitskoeffizienten η_0 des Lösungsmittels und dem Volumen $n \cdot \varphi$, das von den in die Flüssigkeit eingetauchten Teilchen eingenommen wird, anwachsen (n ist die Anzahl der letzteren pro Volumeneinheit der Lösung). Mit anderen Worten: Vom Standpunkt der Energiedissipation aus ist das Vorhandensein von eingetauchten Teilchen einer Vergrößerung der Zähigkeit der Lösung im Verhältnis $\gamma \cdot n \cdot \varphi$ äquivalent, wobei γ ein Koeffizient der Größenordnung 1 ist.

Die effektive Zähigkeit einer Lösung wird also durch einen Ausdruck der Form

$$\eta = \eta_0(1 + \gamma n \varphi) \tag{11}$$

bestimmt.

Die genaue Rechnung, die von EINSTEIN[1]) im Jahre 1906 für kugelförmige Teilchen durchgeführt wurde, ergab diese Formel mit dem Wert 2,5 für γ.

Diese Formel (11) kann zur Not auch auf nicht sehr große Teilchen angewendet werden. So liefert sie z. B. bei der Anwendung auf eine Zuckerlösung gute Ergebnisse, wobei man für die Abmessungen der Zuckermoleküle bei $\gamma = 2{,}5$ Werte erhält, die mit den aus der chemischen Formel des Zuckers folgenden übereinstimmen.

Bei weitem nicht allen „Makromolekülen" d. h. Molekülen sehr großer Abmessungen, kann Kugelform zugeschrieben werden. In einigen Fällen kann man diese Moleküle beispielsweise als Nädelchen (langgestreckte Ellipsoide) oder als Plättchen (abgeplattete Ellipsoide) betrachten. Den obigen analoge Überlegungen zeigen, daß in diesen Fällen die Vergrößerung der Zähigkeit des Lösungsmittels wie früher durch eine Formel der Form (11) dargestellt werden kann, daß aber der Koeffizient γ verschiedene Zahlenwerte besitzt, die von der Form der Makromoleküle und von ihren Abmessungen oder, genauer, von ihrer Masse abhängen, da die letztere die Intensität ihrer BROWNschen Bewegung bestimmt. Bei Nadeln großer Abmessungen und sehr langgestreckter Form mit einem Achsenverhältnis $f = l/d$ (l ist die Länge, d der Durchmesser) ergibt sich z. B. nach GOLD und GUTH[2])

$$\gamma = \frac{2f}{4\left[\ln(2f) - \frac{3}{2}\right]}. \tag{11a}$$

---

[1]) A. EINSTEIN, Ann. Phys. **19**, 289, 1906; **34**, 591, 1911.

[2]) Vgl. E. GUTH und R. SIMHA, Koll. Z. **74**, 266, 1936.

Für wieder sehr langgestreckte Nadeln, aber mit sehr kleinen Abmessungen, die deshalb eine intensive BROWNsche Bewegung zeigen, gilt nach KUHN[1])

$$\gamma = \frac{5}{2} + \frac{1}{16} f^2. \tag{11b}$$

Der Unterschied zwischen diesen Ausdrücken ist wie folgt zu erklären: Spielt die BROWNsche Bewegung der eingetauchten Teilchen keine Rolle, so orientieren sich diese in einer Flüssigkeitsströmung mit einem Geschwindigkeitsgradienten vom COUETTEschen oder POISEUILLEschen Typ mit ihrer Längsachse mehr oder weniger parallel zur Strömungsgeschwindigkeit. Unter diesen Bedingungen stören sie die Strömung wesentlich weniger, als wenn ihre BROWNsche Drehbewegung so intensiv ist, daß ihre Längsachse mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit jede beliebige Orientierung zur Strömungsgeschwindigkeit besitzt.

Im letzteren Falle nähert sich die Störung der Flüssigkeitsströmung durch sehr langgestreckte Teilchen derjenigen, die von kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser gleich der Nadellänge, deren Volumen also von der Größenordnung l^3 ist, hervorgerufen würde. Da das Nadelvolumen φ gleich $d^2 \cdot l$ ist, erhält man für den Koeffizienten γ in diesem Falle einen Wert, der f^2 proportional ist. Dies stimmt mit Formel (11 b) überein.

Die vorstehenden Formeln besitzen besonderes Interesse für Lösungen hochpolymerer Stoffe, die im kondensierten Zustand natürlichen und künstlichen Kautschuk, Zellstoff, das Keratin der Haare und Federn, das Myosin der Muskeln und eine große Anzahl von Kunststoffen (Plasten) ergeben.

Als Prototyp dieser Stoffe mögen gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine) $CH_3(CH_2)_nCH_3$ mit sehr großer Gliederzahl n — in der Größenordnung einiger Hundert, Tausend oder Zehntausend — dienen (aus derartigen Molekülen besteht der gummiartige Kunststoff, der Oppanol genannt wird). Solche hochpolymeren Moleküle erhält man in der Regel aus ungesättigten „dimeren" Molekülen vom Typ $CH_2 = CHX$ (X ist eines der Radikale OH, C_6H_5, OCH_3, Cl usw.) durch einen Polymerisationsprozeß nach dem Schema

$$n(CH_2 = CHX) \rightarrow -[(CH_2 - CHX)_n]^-$$

Der Polymerisationsprozeß erfolgt somit durch Beseitigung der Doppelbindungen, wobei die frei werdenden Valenzen der beiden C-Atome dazu benutzt werden, die erhaltenen Radikale CH_2-CHX miteinander zu einer Kette zu verbinden. Bei großer Länge dieser Kette erhalten wir ein sogenanntes fadenförmiges oder lineares Makromolekül, das man mit vollem Recht als einen linearen oder eindimensionalen Kristall bezeichnen könnte.

Solche Makromoleküle sind im gasförmigen Zustand der entsprechenden Stoffe nicht zu beobachten, da sie bei der Verdampfung praktisch völlig zerfallen („dissoziieren" oder „depolymerisieren"), und zwar in relativ kleine Glieder (bis zu dimeren oder sogar monomeren). Man kann sie jedoch im gelösten Zustande bei niedrigen Temperaturen untersuchen. Die Untersuchun-

[1]) W. KUHN, Koll. Z. 62, 269, 1933.

gen von STAUDINGER zeigten, daß die von ihnen verursachte Erhöhung der Zähigkeit einer Lösung durch Formel (11) beschrieben werden kann, wobei der Koeffizient γ dem Polymerisationsgrad des Moleküls, d. h. seiner Gliederzahl (die wir im weiteren mit z bezeichnen wollen) proportional ist. Dieses Ergebnis stimmt (annähernd) mit Formel (11a) überein, wenn wir mit STAUDINGER voraussetzen, daß sich die linearen Makromoleküle in der Lösung wie völlig feste, nichtverbiegbare Nadeln mit einer der Anzahl der Glieder proportionalen Länge verhalten

Der Versuch zeigt, daß die Löslichkeit hochpolymerer Stoffe vom Gummityp in organischen Flüssigkeiten mit wachsendem Polymerisationsgrad in der Regel stark abnimmt. Dieses Ergebnis folgt unmittelbar aus der allgemeinen Theorie der Löslichkeit, wie sie im § 4 des VI. Kapitels dargelegt wurde, wenn man annimmt, daß die Oberflächenenergie der monomerer Teilchen, aus denen die Moleküle des hochpolymeren Stoffes zusammengesetzt sind, gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels einen positiven Wert besitzt; dem entspricht ein Zuwachs an Energie beim Lösen. Für ein polymeres Molekül, das aus z-Gliedern besteht, beträgt dieser Zuwachs $W = W_1 \cdot z$, wobei W_1 die Lösungsenergie eines monomeren Teilchens ist. Berücksichtigt man den Entropiefaktor nicht, so wird also die Löslichkeit des polymeren Stoffes, d. h. die Grenzkonzentration seiner Moleküle in der gesättigten Lösung bei gegebener Temperatur, durch eine Formel der Form

$$n = C\,e^{-\frac{W_1 z}{kT}}$$

bestimmt, d. h. sie fällt bei gegebener Temperatur exponentiell mit wachsendem z. Dieses Resultat stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Die Frage der Korrektur, die zur Berücksichtigung der verschiedenen, von den gelösten Makromolekülen gebildeten Konfigurationen nötig wird, werden wir im folgenden Paragraphen betrachten. Wir bemerken hier nur noch, daß der Faktor vor dem Exponentialausdruck in der vorigen Formel proportional der Anzahl der verschiedenen möglichen Konfigurationen, d. h. proportional dem Ausdruck $e^{S/k}$ sein muß, wobei S die entsprechende „Konfigurations“-Entropie bedeutet. Die Einführung dieses Ausdruckes ist einer Substitution der Lösungsenergie W durch die entsprechende freie Energie $\Phi = W - TS$ äquivalent.

Es ist zu beachten, daß benachbarte Glieder der Kohlenstoffkette, d. h. die Geraden, die jedes C-Atom mit den zwei benachbarten C-Atomen verbinden, miteinander den für die Tetraederanordnung der Valenzen des Kohlenstoffs charakteristischen Winkel von 109° bilden (den gleichen, der uns z. B. im Diamanten begegnet). Somit stellt ein lineares Makromolekül nach STAUDINGER ein starres „Band“ mit einer Symmetrieebene dar, die durch die Mittelpunkte der Kohlenstoffatome verläuft, wobei die Anordnung der Atome in dieser Ebene durch eine „Zickzack“-Linie wiedergegeben wird, wie sie in der Abb. 51 dargestellt ist (die Kohlenstoffatome sind durch weiße Kreise dargestellt; die schwarzen Kreise stellen Wasserstoffatome oder die an deren Stelle getretenen Radikale dar).

Die Untersuchung verschiedener gesättigter organischer Verbindungen der Form $R_1C - CR_2 - CR_3$ zeigt, daß sich jedes Glied, z. B. das Glied $R_1C - CR_2$, mehr oder weniger frei um das benachbarte Glied $CR_2 - CR_3$ bei unverändertem Valenzwinkel drehen kann. KUHN, MARK, GUTH und andere Autoren übertrieben diese Vorstellung von der „freien Drehung um die einfachen Bindungen" etwas, als sie den Gedanken äußerten, daß die linearen Makromoleküle als völlig biegsame Fäden zu betrachten seien, die beliebige Formen annehmen können, soweit sie mit unveränderter Länge der Glieder (1,52 Å) und konstantem Wert der Valenzwinkel (109°) vereinbar sind. Als eine Bestätigung dieser Ansicht versucht KUHN das von STAUDINGER festgestellte Gesetz von der Proportionalität zwischen dem Koeffizienten γ in Formel (11) und der Anzahl z der Glieder heranzuziehen, da dieser Koeffizient bei geradliniger Form der betrachteten Makromoleküle nach der hierfür gültigen Formel (11b) proportional zu z^2 wachsen müßte. Diese Überlegung kann jedoch nicht als überzeugend angesehen werden, da erstens die Wahl zwischen den Formeln (11b) und (11a) für nadelförmige Makromoleküle eine sorgfältige Untersuchung der Frage ihrer BROWNschen Drehbewegung erfordert und da es zweitens nicht bekannt ist, in welcher Form der Koeffizient γ in der Formel (11) von z abhängt, wenn sich die linearen Makromoleküle wie biegsame Fäden verhalten, d. h. wenn sie alle möglichen Formen annehmen, die mit der Unveränderlichkeit der Gliederlängen und der Winkel zwischen den Gliedern vereinbar sind.

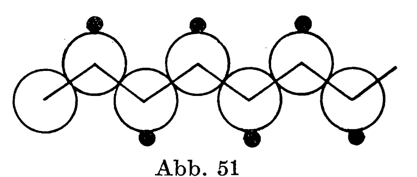


Abb. 51

Die Untersuchung der Eigenschaften hochpolymerer Stoffe im kondensierten Zustand zeigt (siehe den folgenden Paragraphen), daß der Standpunkt von STAUDINGER unbedingt falsch ist. Aber auch der Standpunkt von KUHN, MARK und GUTH kann keinesfalls als völlig richtig angesehen werden. Eine Drehung jedes Gliedes der in Abb. 51 dargestellten Kette um das vorhergehende könnte nur dann völlig frei erfolgen, wenn die Kohlenstoffatome keine „Anhängsel" in Form von H-Atomen oder an deren Stelle getretenen Radikalen hätten. Beim Vorhandensein solcher „Anhängsel" ist die in Abb. 51 dargestellte Form der Kette die günstigste (d. h. diejenige Form, die der kleinsten potentiellen Energie entspricht). Hierbei ist die Tatsache von wesentlicher Bedeutung, daß die „Anhängsel" an benachbarten C-Atomen auf den entgegengesetzten Seiten angeordnet sind („Trans-Anordnung"). Nach einer Drehung eines der Kettenglieder (mit dem gesamten „Schwanz", den dieses Kettenglied nach sich zieht) um das vorhergehende um 180° sind diese „Anhängsel" auf der gleichen Seite von benachbarten C-Atomen angeordnet, zeigen also eine „Cis-Anordnung". Hierbei kommen sie einander so nahe, daß zwischen ihnen bedeutende Abstoßungskräfte entstehen, die die betrachtete Drehung hemmen. Wir sehen somit, daß die Drehung der Glieder einer Kohlenwasserstoffkette auch bei Beibehaltung des Valenzwinkels eine gewisse Aktivierungsenergie erfordert, die dem Energieüberschuß der Cis-Anordnung über die normale Trans-Anordnung gleich ist. Diese Schluß-

folgerung[1]) stimmt mit den Versuchsergebnissen von KISTIAKOWSKY[2]) und PITZER[3]) überein, die an einfacheren organischen Molekülen zeigten, daß die betrachtete Aktivierungsenergie ΔU etwa 3000 cal/mol für ein Glied, d. h. etwa das 5fache von kT bei Zimmertemperatur, beträgt. Wir kommen somit zu einer Kompromißlösung der Streitfrage zwischen STAUDINGER und MARK, KUHN und GUTH in Gestalt der Vorstellung von einer begrenzten Freiheit der Drehung für die Kettenglieder eines Makromoleküls. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($kT \ll \Delta U$) behält das Makromolekül die geradlinige Form, die die kleinste Energie besitzt, was mit der Meinung von STAUDINGER übereinstimmt. Bei hohen Temperaturen ($kT \approx \Delta U$) verhält sich das Makromolekül, wenn es dabei nicht in gewöhnliche kleine Moleküle zerfällt, etwa wie ein biegsamer Faden, der alle möglichen Konfigurationen annimmt und zu einem verschlungenen Knäuel wird.

Bei Zwischentemperaturen wird sich das Makromolekül etwa wie ein elastisches Band verhalten, wobei es sich durch Abwinkeln benachbarter Glieder oder, richtiger, der Ebenen, die durch benachbarte Paare von Gliedern gehen, um relativ kleine Winkel biegt.

Es ist noch zu bemerken, daß die Orientierungen und die Form von Molekülketten in einer Lösung bei zähem Fließen der Lösung geändert wird, da die Makromoleküle hierbei eine mehr oder weniger erhebliche Ausrichtung und Dehnung in der Strömungsrichtung der Flüssigkeit erfahren werden. Diese Ausrichtung verursacht eine Verringerung des Zähigkeitskoeffizienten der Lösung gegenüber dem Wert, der $\gamma \sim z^2$ bei kleinen Geschwindigkeiten entspricht, auf den erheblich kleineren Wert, der [gemäß (11a)] $\gamma \sim z$ entspricht. Hierdurch wird das anomale Verhalten der Lösung hochmolekularer Stoffe hinsichtlich des zähen Fließens erklärt; diese Anomalie besteht in einer Abweichung vom NEWTONschen Gesetz im Sinne eines starken Abfalls von η bei Vergrößerung des Geschwindigkeitsgradienten in einem bestimmten Übergangsbereich des letzteren. Der der Drehung der (mehr oder weniger ausgerichteten) Makromoleküle entsprechende Kraftaufwand ist bei nicht allzu kleinen Geschwindigkeitsgradienten so groß, daß hierdurch ein Zerreißen der Molekülkette verursacht werden kann. Es ist nicht schwer zu zeigen, daß diese Zerreißkraft den größten Wert (der dem Quadrat der Gesamtzahl der Glieder proportional ist) bei den zentralen Gliedern der Molekülkette erreicht, wo letztere auch zerreißt. Hierdurch kann die teilweise Depolymerisation in Lösungen bei Strömungen mit sehr großen Geschwindigkeitsgradienten erklärt werden.

§ 6. Die Statistik und Kinetik der Konfigurationen hochpolymerer Moleküle in Lösungen

Die Frage nach den Konfigurationen, die ein lineares Makromolekül in einer verdünnten Lösung eines hochpolymeren Stoffes annimmt, ist auf das

---

[1]) Siehe S. E. BRESLER und J. I. FRENKEL, Acta Physicochimica USSR **11**, 485, 1939.
[2]) KISTIAKOWSKY, SACHER and STITZ, J. Chem. Phys. **7**, 289, 1939.
[3]) K. S. PITZER, J. Chem. Phys. **5**, 469, 1937.

engste mit der Frage nach dem Charakter seiner Wärmebewegung verknüpft. Bei kleinen Molekülen besteht letztere, wie wir wissen, aus einer Translationsschwingungsbewegung des Schwerpunktes, aus Drehschwingungen, die mit plötzlichen Drehungen abwechseln, und aus innermolekularen Schwingungen kleiner Amplitude, die auf die Form der Moleküle keinen Einfluß haben. Bei linearen Makromolekülen ist die Formänderung des Moleküls der wesentlichste Zug der innermolekularen Bewegung. Diese Formänderung erfolgt durch allmähliche Drehung ihrer einzelnen Kettenglieder gegeneinander. Diese Drehung kann man als das Ergebnis der besonderen „innermolekularen" BROWNschen Bewegung betrachten, die im Grunde Schwingungscharakter besitzt mit allmählicher Verschiebung der Gleichgewichtslagen sowohl der C-Atome als auch der Orientierungen der von benachbarten C-Atomen gebildeten Kettenglieder.

Jeder möglichen Konfiguration der Makromoleküle in der Lösung entspricht ein bestimmter Abstand λ zwischen ihren Enden. Diese Zuordnung ist natürlich nicht eindeutig, da der gleiche Wert λ einer großen Anzahl verschiedener Konfigurationen entsprechen kann. Vom Standpunkt der Theorie der „freien Drehung" aus sind alle diese Konfigurationen gleich wahrscheinlich. Daher ist die Wahrscheinlichkeit $P(\lambda)d\lambda$ dafür, daß die effektive Länge der Makromoleküle zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, der Anzahl der verschiedenen Konfigurationen proportional, denen die betrachtete Menge von λ-Werten entspricht. Daraus folgt sogleich, daß der maximale λ-Wert, der gleich der Länge l des Makromoleküls im gestreckten Zustand ist, eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit besitzt und daß die verschlungenen „knäuelartigen" Formen, denen bedeutend kleinere Werte von λ entsprechen, die größte Wahrscheinlichkeit besitzen.

Bei Berücksichtigung der Hemmung der Drehung, d. h. der Vergrößerung der potentiellen Energie, die mit der Drehung von Gliedern der Molekülkette relativ zu benachbarten Gliedern zusammenhängt, ändert sich die Sachlage wesentlich, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Dabei werden Formen, die der gestrecktesten nahe kommen, auftreten, da diese den kleinsten Energiewerten entsprechen, obwohl sie a priori am wenigsten wahrscheinlich sind.

Da ein Makromolekül ein kompliziertes System darstellt, das aus einer sehr großen Anzahl von Gliedern besteht, kann man darauf die thermodynamischen Begriffe und Beziehungen anwenden. Insbesondere kann man es durch die freie Energie ψ als Funktion der Länge λ und der Temperatur T charakterisieren. Da ein Makromolekül im gestreckten Zustand infolge der Wärmebewegung seiner Glieder danach strebt, sich zu verkürzen, kann man sich vorstellen, daß diese Wärmebewegung längs der Geraden, die seine Enden verbindet, eine gewisse Spannung F hervorruft. Die Arbeit $F d\lambda$, die gegen diese Spannung zur Vergrößerung von λ um $d\lambda$ geleistet werden muß, ist gleich der Zunahme $d\psi$ der freien Energie bei konstanter Temperatur. Somit kann die Kraft F durch die Funktion ψ nach der Formel

$$F = \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \tag{12}$$

bestimmt werden.

Die Annahme von KUHN und MARK über die freie Drehung der Glieder der Molekülkette kann von diesem thermodynamischen Standpunkt aus durch die Bedingung ausgedrückt werden, daß die Energie W von der Länge λ unabhängig ist (Hypothese von MEYER und WÖHLISCH, siehe unten). Dies bedeutet, daß die Energie nur von der Temperatur T abhängen kann (die mit der Lösungsmitteltemperatur zu identifizieren ist, da das Lösungsmittel die Rolle eines „Wärmebades" spielt).

Da $\psi = W - TS$ ist, wobei S die Entropie des Makromoleküls darstellt, sehen wir, daß Formel (12) in diesem Falle auf

$$F = -T\frac{\partial S}{\partial \lambda} \tag{12a}$$

führt.

Aus der allgemeinen Formel

$$d\psi = -S\,dT + F\,d\lambda$$

folgt die Beziehung

$$-\frac{\partial S}{\partial \lambda} = \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Andererseits erhalten wir im betrachteten Fall nach Gleichung (12a)

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial \lambda} - T\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial \lambda}.$$

Hieraus folgt, daß die Entropie nur von der Länge λ abhängt, wenn W von λ unabhängig ist, so daß die Kraft F nach (12a) — ähnlich wie der Druck eines idealen Gases — der absoluten Temperatur direkt proportional ist. Setzen wir

$$-\frac{\partial S}{\partial \lambda} = \varphi(\lambda),$$

so können wir (12a) in der Form

$$F = \varphi(\lambda)\,T \tag{13}$$

schreiben.

In bezug auf die Temperaturabhängigkeit von F ist diese Gleichung völlig analog zur CLAPEYRONschen Gleichung, wobei die Kraft F die Rolle des Druckes p (mit negativem Vorzeichen) und λ die des Volumens spielt. Für die λ-Abhängigkeit von φ ist eine lineare Funktion der Form

$$\varphi(\lambda) = A\left(\lambda - \bar{\lambda}\right) \tag{13a}$$

die naheliegendste, wobei $\bar{\lambda}$ der Mittelwert von λ ist, der der Minimumsbedingung für ψ (d. h. $F = 0$) entspricht, und A ein Proportionalitätsfaktor ist, dessen Produkt mit T ein Maß für den Elastizitätsmodul $E = A\,T$ der Molekülkette darstellt.

Der Formel (13a) entspricht der Ausdruck

$$S = -\frac{1}{2}\,A\left(\lambda - \bar{\lambda}\right)^2 \tag{14}$$

für die Entropie. Da aber letztere nach der allgemeinen Formel

$$S = k \ln P$$

dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit $P(\lambda)$ proportional sein muß, ist die Hypothese der „freien Drehungen" folgendem (GAUSSschen) Verteilungsgesetz für die verschiedenen λ-Werte äquivalent:

$$P(\lambda) = C e^{-\frac{A}{2k}(\lambda - \bar{\lambda})^2},$$

wobei C ein Proportionalitätsfaktor ist, der durch die Bedingung $\int P(\lambda) \cdot d\lambda = 1$ bestimmt wird. Ist hierbei die mittlere Länge $\bar{\lambda}$ klein im Vergleich zur größten Länge l, so kann man die Integration über $\lambda - \bar{\lambda}$ von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Dies liefert $C = \sqrt{\frac{A}{2\pi k}}$. So erhalten wir schließlich

$$P(\lambda) = \sqrt{\frac{A}{2\pi k}}\, e^{-\frac{A}{2k}(\lambda - \bar{\lambda})^2}. \tag{14a}$$

Hieraus folgt unter anderem folgender Ausdruck für den Mittelwert von $(\lambda - \bar{\lambda})^2$:

$$\overline{(\lambda - \bar{\lambda})^2} = \frac{k}{A}. \tag{14b}$$

Diese Ergebnisse kann man anschaulicher herleiten ohne Übergang zu thermodynamischen Vorstellungen und ohne Einführung der Hypothese einer linearen Abhängigkeit der Kraft F von λ.

Der Einfachheit halber betrachten wir ein eindimensionales Modell einer Kette, deren Glieder entweder in der positiven oder in der negativen x-Achsenrichtung orientiert sind, d. h. ein Modell, das einem zusammenklappbaren „Zollstock" ähnlich ist.

Die Hypothese der freien Drehungen der Glieder ist hierbei der Gleichwahrscheinlichkeit beider Richtungen für jedes Glied äquivalent, und das Problem der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Werte der Kettenlänge wird dem Problem der Diffusion in einer Dimension äquivalent. Hierbei entspricht die Länge a eines Gliedes der elementaren Verschiebung eines diffundierenden Teilchens. Nehmen wir die zugehörige Zeit als Einheit an, so erhalten wir den Wert $D = a^2/2$ für den Diffusionskoeffizienten. Dem mittleren Verschiebungsquadrat des Teilchens in der x-Richtung in der Zeit z

$$\overline{x^2} = 2Dz = a^2 z$$

entspricht der Mittelwert des Quadrates des Abstandes von einem Kettenende zum anderen, d. h. $\overline{\lambda^2}$. Somit ist

$$\overline{\lambda^2} = a^2 z. \tag{15}$$

Waren die diffundierenden Teilchen zum Anfangszeitpunkt im Punkte $x = 0$ konzentriert, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, eines von ihnen

nach der Zeit t im Intervall zwischen x und $x + dx$ zu finden, bekanntlich gleich

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx.$$

Ersetzen wir x durch λ, t durch z, D durch $a^2/2$, so erhalten wir

$$P(\lambda)\, d\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2 z}} e^{-\frac{\lambda^2}{2a^2 z}} d\lambda. \tag{16}$$

Diese Formel kann man unmittelbar aus dem Ausdruck

$$P(z_1) = \frac{z!}{z_1!\, z_2!} \left(\frac{1}{2}\right)^z$$

für die Wahrscheinlichkeit dafür ableiten, daß von z-Kettengliedern bei gleicher Wahrscheinlichkeit (1/2) für beide Richtungen z_1-Glieder nach rechts und z_2 nach links gerichtet sind. Der zugehörige Wert von λ ist gleich $a(z_1 - z_2)$. Setzen wir $z_1 = \frac{z+\zeta}{2}$, $z_2 = \frac{z-\zeta}{2}$ und nehmen wir $\zeta = z_1 - z_2$ als sehr klein gegen z an, so kann man leicht mit Hilfe der STIRLINGschen Formel von dem letzten Ausdruck zur Formel (16) gelangen[1]). Diese Formel stimmt mit (14a) überein, wenn man in der letzteren $\bar{\lambda} = 0$ setzt (was ja für den eindimensionalen Fall charakteristisch ist) und nach (14b) $A = \frac{k}{\overline{\lambda^2}} = \frac{k}{a^2 z}$ einführt. Wir erhalten somit eine Rechtfertigung der oben gemachten Voraussetzung, daß die Kraft F der Dehnung $\lambda - \bar{\lambda}$ der Kette proportional ist:

$$F = AT\lambda = \frac{kT}{a^2 z} \lambda. \tag{17}$$

---

[1]) Da für $n \gg 1$, $n! = \sqrt{2\pi n}\,(n/e)^n$ ist, führt der Ausdruck für $P(z_1)$ unter den genannten Bedingungen auf

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, z^z (z+\zeta)^{-\frac{z+\zeta}{2}} (z-\zeta)^{-\frac{z-\zeta}{2}}$$
$$= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(1+\frac{\zeta}{z}\right)^{-\frac{z+\zeta}{2}} \left(1-\frac{\zeta}{z}\right)^{-\frac{z-\zeta}{2}}.$$

Logarithmieren wir dies und berücksichtigen wir, daß bis auf Größen zweiter Ordnung in ζ/z genau dieser Logarithmus gleich $\ln \sqrt{\frac{2}{\pi z}} - \frac{\zeta^2}{2z}$ ist, so erhalten wir $P(z_1) \cdot dz_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cdot e^{\frac{\zeta^2}{2z}} \cdot dz_1$. Dies ist, wie man sich leicht überzeugen kann, Gleichung (16) äquivalent, da (wegen $dz_2 = -dz_1$) $dz_1 = \frac{d\lambda}{2a}$ ist. [Im russischen Original sind die Formeln dieses Beweises teilweise fehlerhaft und unvollständig. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)]

Definiert man hierbei die normale Kettenlänge als den quadratischen Mittelwert $\lambda_0 = \sqrt{\overline{\lambda^2}} = a \cdot \sqrt{z}$ und definiert man den Elastizitätsmodul E aus der Beziehung

$$F = E \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

so wird dieser gleich

$$E = \frac{kT}{a\sqrt{z}}. \tag{17a}$$

Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle des eindimensionalen Modells der Kette ein dreidimensionales betrachtet und dabei alle Richtungen eines beliebigen Gliedes gegenüber dem vorhergehenden als gleichwahrscheinlich annimmt. Benutzt man die entsprechenden Lösungen des dreidimensionalen Diffusionsproblems und beachtet man, daß Formel (16) für jede der drei Komponenten $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ des Vektors $\vec{\lambda}$ im xyz-System gültig bleibt, wenn man a^2 durch $a^2 \overline{\cos^2(\lambda, x)} = a^2/3$ ersetzt, so erhält man

$$P(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)\, d\lambda_x \cdot d\lambda_y \cdot d\lambda_z = P(\lambda_x)\, d\lambda_x\, P(\lambda_y)\, d\lambda_y\, P(\lambda_z)\, d\lambda_z$$

oder

$$Q(\lambda)\, d\lambda = \frac{4\pi\lambda^2\, d\lambda}{\left(\frac{2\pi}{3} a^2 z\right)^{3/2}} e^{-\frac{3\lambda^2}{2a^2 z}} \text{[1]}, \tag{18}$$

worin $Q(\lambda) \cdot d\lambda$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Kettenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, unabhängig von der Richtung der Geraden, die die beiden Enden der Kette verbindet.

Der Mittelwert $\overline{\lambda}$ ist hierbei gleich

$$\overline{\lambda} = a\sqrt{\frac{8z}{3\pi}},$$

während

$$\overline{\lambda^2} = a^2 z$$

ist, wie im eindimensionalen Falle.

Dem obigen Ausdruck für Q entspricht folgender Ausdruck für die Entropie:

$$S = k \ln Q = k\left[-\frac{\lambda^2}{\frac{2}{3} a^2 z} + 2\ln\lambda\right] + \text{const}, \tag{18a}$$

aus dem, nach (12a),

$$F = 2kT\left[\frac{3\lambda}{2a^2 z} - \frac{1}{\lambda}\right] \tag{19}$$

folgt.

---

[1] Die Gleichungen (18) und (19b) enthalten im russischen Original teilweise falsche Zahlenfaktoren. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

Somit ist die normale Länge der Kette, bei der die Spannung gleich Null ist, gleich

$$\lambda_0 = a \sqrt{\frac{2z}{3}},$$

d. h. nahezu gleich $\bar{\lambda}$. Unterscheidet sich λ nicht sehr von λ_0, so kann man Formel (19) näherungsweise durch

$$F = E \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \tag{19a}$$

ersetzen, wobei man für den Elastizitätsmodul den Wert

$$E = \frac{4kT}{\lambda_0} = \frac{4kT}{a\sqrt{\frac{2}{3}z}} \tag{19b}$$

erhält, der sich nur um den Faktor $2 \cdot \sqrt{6}$ von (17a) unterscheidet.

Die oben dargelegten Ergebnisse können auf direkterem Wege erhalten werden, wenn man von folgenden Überlegungen ausgeht:

Wir stellen uns vor, daß das Molekül unter dem Einfluß der auf seine Enden wirkenden Kräfte $\pm F$ in Richtung der X-Achse gedehnt wird. Ein solches dehnendes Kräftepaar wirkt offensichtlich auch auf alle übrigen Glieder der Kette ein. Können diese Glieder unabhängig voneinander beliebige Orientierungen annehmen, so kann der Mittelwert der Projektion der Geraden, die die Molekülenden verbindet, auf die X-Richtung nach der Formel

$$\overline{\lambda_x} = za\,\overline{\cos\theta}$$

bestimmt werden, worin $\overline{\cos\theta}$ der Mittelwert des Kosinus des Winkels θ ist, den eines der Glieder mit der X-Richtung bildet. Dieser Mittelwert kann nach der LANGEVINschen Formel

$$\overline{\cos\theta} = L\left(\frac{aF}{kT}\right) = \mathfrak{Ctg}\,\frac{aF}{kT} - \frac{kT}{aF}$$

bestimmt werden, ebenso wie bei der Orientierung eines elektrischen Dipols mit der Länge a und den Ladungen $\pm e$ in einem elektrischen Felde $E = F/e$. Ist $a \cdot F$ klein gegen kT, so führt der vorstehende Ausdruck auf

$$\overline{\cos\theta} = \frac{aF}{3kT},$$

woraus folgt:

$$\overline{\lambda_x} = \frac{za^2}{3kT} F.$$

Diese Gleichung ist der Formel von DEBYE für die Polarisation einer Dipolflüssigkeit oder eines Dipolgases in einem relativ schwachen äußeren elektrischen Felde völlig analog. Schreiben wir sie in der Form

$$F = \frac{3kT}{a^2 z}\overline{\lambda_x}$$

und ersetzen wir $\overline{\lambda}_x$ durch λ, so erhalten wir nichts anderes als das erste Glied in dem Ausdruck für die Zugkraft am Molekül als Funktion der Länge nach Formel (19). Das Fehlen des zweiten Gliedes erklärt sich dadurch, daß sich die vorstehende Formel auf die Projektion der Spannung und der Kraft auf eine feste Richtung bezieht, während Formel (19) die Größe der Kraft in der Richtung der Geraden bestimmt, die die entgegengesetzten Enden des Moleküls miteinander verbindet.

Dem vorstehenden ganz ähnliche Ergebnisse erhält man für eine Molekülkette, deren benachbarte Glieder einen gleichbleibenden Neigungswinkel gegeneinander beibehalten, der durch den Valenzwinkel ω bestimmt wird. Die Formel (18) bleibt nämlich auch in diesem Falle gültig, wenn wir unter der Größe a die „effektive" Gliedlänge

$$a = l \sqrt{\frac{1 - \cos \omega}{1 + \cos \omega}}$$

verstehen, wobei l die wahre Länge eines Gliedes ist.

Da also bei konstantem Valenzwinkel der Wert des letzteren keine wesentliche Rolle bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Konfigurationen der Molekülkette spielt (unter der Voraussetzung einer freien Drehung ihrer Glieder), kehren wir zur Betrachtung des eindimensionalen Falles zurück und schätzen dabei zunächst den Einfluß des Entropiefaktors auf die Löslichkeit hochpolymerer Moleküle für diesen einfachsten Fall ab, der durch das Modell des „Zollstocks" illustriert werden kann. Da jedes Glied des Moleküls unter diesen Bedingungen zwei entgegengesetzte Richtungen (in bezug auf das Anfangsglied) haben kann, ist die Gesamtzahl der verschiedenen Konfigurationen, die ein lineares Molekül, das aus z-Gliedern besteht, annehmen kann, gleich 2^{z-1}. Dem entspricht die Konfigurationsentropie $S = k \cdot (z - 1) \ln 2$ oder bei $z \gg 1$

$$S = kz \ln 2.$$

Somit wird die Löslichkeit der betrachteten Moleküle durch die Formel

$$n = C_0 \, e^{z\left(\ln 2 - \frac{W_1}{kT}\right)}$$

ausgedrückt, die auf das gleiche Ergebnis führt wie die einfachere Formel, die den Entropiefaktor nicht berücksichtigt, d. h. auf einen exponentiellen Abfall der Löslichkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad so lange, wie die Ungleichung $\frac{W_1}{kT} > \ln 2$ gilt (was bei allen praktisch erreichbaren Temperaturen der Fall ist).

Ersetzen wir das eindimensionale Modell für die linearen Makromoleküle durch ein dreidimensionales, so erhalten wir lediglich anstelle von $\ln 2$ eine etwas andere Zahl, die vom Betrag des Winkels ω abhängt.

Wir wollen nicht ausführlicher auf dieses Problem eingehen, sondern jetzt die Frage der Konfigurationen hochpolymerer Moleküle vom „kinetischen" Standpunkt aus betrachten, d. h. wir wollen die Relaxationszeit τ ermitteln,

in deren Verlauf sich die normale (GAUSSsche) Verteilung der Längen x für eine Gesamtheit gleichartiger Ketten herausbildet, wenn die Anfangsverteilung von der Gleichgewichtsverteilung abweichend war. Hierfür nehmen wir das eine Ende aller Ketten als unbeweglich im Punkte (oder in der Ebene) $x = 0$ befestigt an; ihr anderes Ende kann sich dann an einem beliebigen Punkte x befinden, der der Ungleichung

$$-az < x < az$$

genügt.

Wir bezeichnen die Anzahl der Ketten, deren freie Enden zum Zeitpunkt t zwischen x und $x + dx$ liegen, mit $n(x, t)$. Diese freien Enden kann man als einzelne kleine Moleküle behandeln, die in dem vom Lösungsmittel gebildeten Medium diffundieren und auf die von seiten der befestigten Enden eine Kraft F ausgeübt wird, die dem Abstand x proportional ist. Ihre Konzentration $n(x, t)$ wird also durch die verallgemeinerte Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha n F) \tag{20}$$

beschrieben, in der das $+$-Zeichen deshalb steht, weil die Kraft F negative Richtung hat; $\alpha = \frac{D}{kT}$ bezeichnet die „Beweglichkeit" der freien Enden.

Setzen wir in (20)
$$F = \frac{kT}{a^2 z} x,$$
so erhalten wir
$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{a^2 z} \frac{\partial (xn)}{\partial x}. \tag{20a}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit x und integriert man über x von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält man unter Berücksichtigung der Formeln

$$\int x \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} dx = \int x\, d\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) = \left[x \frac{\partial n}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{\partial n}{\partial x} dx$$
$$= \left[x \frac{\partial n}{\partial x} - n\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

und
$$\int x \frac{\partial (xn)}{\partial x} dx = \left[x^2 n\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int x n\, dx$$

folgende Gleichung:
$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -\frac{D}{a^2 z} \bar{x}, \tag{20b}$$

wobei
$$\bar{x} = \frac{\int x n\, dx}{\int n\, dx}$$

die mittlere Kettenlänge bezeichnet.

Gleichung (20b) zeigt, daß diese mittlere Länge $\bar{x}$ nach der Formel $\bar{x} = x_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ ihrem normalen Wert $\bar{x} = 0$ zustrebt (der einer gleichen Anzahl freier Enden rechts und links von den befestigten Enden entspricht), wobei die Relaxationszeit τ gleich

$$\tau = \frac{a^2 z}{D} \tag{21}$$

ist.

Versteht man unter den freien Enden der Makromoleküle ihre äußersten Glieder, so kann man für deren Diffusionskoeffizienten im Lösungsmittel den gewöhnlichen Ausdruck

$$D = \frac{a^2}{6\tau'} \tag{21a}$$

benutzen, wobei $\tau' = \tau_0' \cdot e^{\frac{W}{kT}}$ die Relaxationszeit des Lösungsmittels ist[1]).

Somit kann die Formel (21) in der Form

$$\tau = 6 z \tau' \tag{21b}$$

geschrieben werden.

Ihr wesentlichster Zug besteht in der Proportionalität zwischen der Relaxationszeit des polymeren Moleküls (d. h. der Zeit, in der es die Gleichgewichtslänge erreicht) und seiner Gliederzahl z. Ein ganz analoges Ergebnis erhält man auch im dreidimensionalen Falle, auf den wir nicht ausführlicher eingehen wollen.

Es ist noch zu bemerken, daß die Ergebnisse der vorstehenden Rechnungen auch auf einen konzentrierten hochpolymeren Stoff angewandt werden können, obwohl sie für eine Lösung von Makromolekülen in einer gewöhnlichen Flüssigkeit durchgeführt wurden, wenn man jedes Makromolekül als in dem Medium löslich voraussetzt, das von allen anderen gebildet wird. Sofern hierbei die Bindung zwischen den Gliedern der übrigen Moleküle die Konfigurationsänderungen des betrachteten Moleküls nicht wesentlich beeinflußt, kann diese Bindung ignoriert werden, indem man unter dem Lösungsmittel das Medium versteht, das von der Gesamtheit der übrigen monomeren Glieder gebildet wird. Die Besonderheiten dieses Mediums werden hierbei durch den Wert für die Relaxationszeit des monomeren Gliedes in der Formel (21b) völlig berücksichtigt.

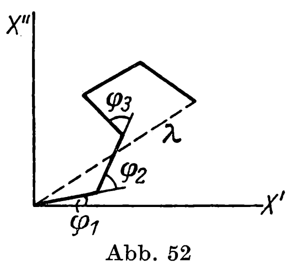


Abb. 52

Die oben angeführten Berechnungen beziehen sich auf „absolut biegsame" Makromoleküle mit sich frei drehenden Gliedern. Wir betrachten nun kurz, wie sich die vorstehenden Ergebnisse bei Berücksichtigung einer behinderten Drehung der Glieder ändern. In Anbetracht der Kompliziertheit

[1]) Der Diffusionskoeffizient D, der die relative Bewegung der beiden Enden des Makromoleküls beschreibt, ist nicht mit dem Diffusionskoeffizienten für seinen Schwerpunkt zu verwechseln. Der letztgenannte Koeffizient wird offensichtlich um so kleiner werden, je größer z ist, d. h. je länger das Makromolekül ist.

dieses Problems untersuchen wir es am Beispiel eines ebenen Modells (Abb. 52). Wir bezeichnen den Winkel zwischen dem $(k - 1)$-ten und dem k-ten Glied mit φ_k (wobei wir diesen Winkel bei einer Drehung des folgenden Gliedes relativ zum vorhergehenden in der Richtung von der x'-Achse zur x''-Achse positiv und im entgegengesetzten Falle negativ zählen). Benutzen wir die komplexe Darstellungsweise für Vektoren, die in der x', x''-Ebene liegen, so können wir jedes Glied der Kette durch eine komplexe Zahl $x_k = x'_k + i x''_k = a \cdot e^{i\psi_k}$ bestimmen, wobei ψ_k der Winkel zwischen der Richtung des k-ten Gliedes und der x'-Achse ist. Das Quadrat der Kettenlänge wird dann durch die Formel

$$\lambda^2 = (x_1 + x_2 + \ldots + x_z)\,(x_1^* + x_2^* + \ldots + x_z^*)$$

ausgedrückt, wobei $x_k^* = a \cdot e^{-i \cdot \psi_k}$ ist. Den vorigen Ausdruck kann man wie folgt umschreiben:

$$\lambda^2 = a^2 \left[z + \frac{1}{a^2} \sum_{h<k}\sum (x_h\, x_k^* + x_h^*\, x_k) \right].$$

Der Winkel ψ_k ist gleich der Summe der Winkel $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k$. Somit ist bei $k > h$

$$x_h\, x_k^* = a^2 e^{-i(\varphi_{h+1} + \varphi_{h+2} + \cdots + \varphi_k)}.$$

Gehen wir nun zum Mittelwert von λ^2 für die verschiedenen φ-Winkel über und beachten wir dabei, daß alle Glieder der Reihe, die den Sinus eines φ-Winkels enthalten, Null werden (unter der Voraussetzung, daß diese Winkel mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Werte annehmen), so erhalten wir

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2} = z + 2 \sum_{h<k}\sum \overline{\cos(\varphi_{h+1} + \varphi_{h+2} + \cdots + \varphi_k)}$$

$$= z + 2 \sum_{h<k}\sum \overline{\cos \varphi_{h+1}}\;\overline{\cos \varphi_{h+2}} \ldots \overline{\cos \varphi_k}.$$

Da die Winkel φ_k voneinander unabhängig sind, ergibt dieser Ausdruck

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2} = z + 2 \sum_{h<k}\sum^{k \le z} \zeta^{k-h},$$

wobei $\zeta = \overline{\cos \varphi_1} = \overline{\cos \varphi_2} = \ldots = \overline{\cos \varphi_{z-1}}$

ist, es wird folglich $\dfrac{\overline{\lambda^2}}{a^2} = z + \dfrac{2z\zeta}{1-\zeta} - \dfrac{2\zeta\,(1-\zeta^{z-1})}{(1-\zeta)^2}$

oder schließlich

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2} = z\,\frac{1+\zeta}{1-\zeta} - 2\zeta\,\frac{1-\zeta^{z-1}}{(1-\zeta)^2}. \tag{22}$$

Für große Werte von z kann man das zweite Glied in diesem Ausdruck gegenüber dem ersten vernachlässigen, wenn man annimmt, daß die Größe ζ nicht zu nahe bei 1 liegt, d. h. wenn die Winkel φ nicht zu klein sind. Wenn im

anderen Falle $\zeta = 1 - \delta$ wird, wo $\delta \ll 1$ ist, so gilt

$$\zeta^{z-1} \approx 1 - (z-1)\,\delta + \frac{(z-1)(z-2)}{2}\,\delta^2$$

und folglich $\overline{\lambda^2}/a^2 \approx z^2$ [1]).

Wir sehen, daß die Formel

$$\overline{\lambda^2} = z\,\frac{1+\zeta}{1-\zeta}\,a^2 \tag{22a}$$

mit der Formel (15) für das lineare Modell („Zollstock") übereinstimmt, wenn man in dieser die Gliedlänge a durch die Größe $a' = a \cdot \sqrt{\frac{1+\zeta}{1-\zeta}}$ ersetzt.

Beim dreidimensionalen Problem, dem das Modell eines zusammengeknüllten Bandes entspricht, erhält man durch erheblich kompliziertere Rechnungen [2]) die Formel

$$\overline{\lambda^2} = a^2 z\,\frac{1+\zeta}{1-\zeta}\,\frac{1}{1-\cos\omega} \approx a^2\,\frac{2z}{1-\zeta}\,\frac{1}{1-\cos\omega}, \tag{22b}$$

worin ζ der Mittelwert des Cosinus des Verdrehungswinkels ε zwischen zwei benachbarten Gliedern der Molekülkette (des Bandes) gegeneinander ist.

Kann die mit dieser Verdrehung verbundene potentielle Energie in der Form

$$U = \frac{1}{2}\,U_0\,(1 - \cos\varepsilon) \tag{23}$$

dargestellt werden, wobei U_0 die Aktivierungsenergie ist, die dem Übergang von der Trans-Anordnung in die Cis-Anordnung entspricht, so erhält man für $\xi = \overline{\cos\varepsilon}$ den Ausdruck

$$\overline{\cos\varepsilon} = \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}}\cos\varepsilon\,d\varepsilon}{\int e^{-\frac{U}{kT}}\,d\varepsilon} = \frac{\int e^{\frac{U_0\cos\varepsilon}{2kT}}\cos\varepsilon\,d\varepsilon}{\int e^{\frac{U_0\cos\varepsilon}{2kT}}\,d\varepsilon}.$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der LANGEVIN-DEBYEschen Formel dadurch, daß der Faktor $\sin\varepsilon$ im Integranden fehlt. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Verdrehungswinkel ε einem Freiheitsgrad entspricht, während der Orientierungswinkel θ der LANGEVIN-DEBYEschen Theorie die Orientierung im Raum charakterisiert.

Der letzte Ausdruck kann mit Hilfe von BESSEL-Funktionen mit komplexem Argument genau berechnet werden. Wir beschränken uns jedoch auf die Betrachtung zweier Grenzfälle, die niedrigen und hohen Temperaturen entsprechen. Hierbei wird die Temperatur als niedrig angesehen, wenn der Parameter $\alpha = \frac{U_0}{2kT}$ groß gegen 1 ist, und als hoch, wenn er die Größenordnung 1 oder kleiner hat.

---

[1]) Unter der — hier ja erfüllten — Voraussetzung $z \gg 1$. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2]) Siehe BRESLER und FRENKEL, Loc. cit.

Im ersten Falle bleibt der Winkel ε offensichtlich klein. Wir können daher $\cos\varepsilon$ durch $1-\varepsilon^2/2$ ersetzen, was

$$\overline{\cos\varepsilon} = \frac{\int e^{-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}}\left(1-\frac{\varepsilon^2}{2}\right)d\varepsilon}{\int e^{-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}}\,d\varepsilon}$$

ergibt.

Infolge des starken Abfalls der Funktion $e^{-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}}$ mit wachsendem $|\varepsilon|$ können die Integrationsgrenzen auf $-\infty$ bis $+\infty$ ausgedehnt werden. Wir erhalten dann

$$\zeta = \overline{\cos\varepsilon} \approx 1 - \frac{1}{2\alpha} = 1 - \frac{kT}{U_0},$$

d. h.

$$1-\zeta \approx \frac{kT}{U_0}$$

und folglich

$$\overline{\lambda^2} \approx a^2\,\frac{2zU_0}{kT\,(1-\cos\omega)}. \tag{24}$$

Bei $U_0 = 3600$ cal/mol können diese Formeln für Zimmertemperatur benutzt werden.

Im entgegengesetzten Falle ($\alpha < 1$) kann die Verdrehung oder die Torsion des Moleküls um die einzelnen Glieder — in Übereinstimmung mit den Standpunkten von MARK und KUHN — als völlig frei angenommen werden, so daß die Größe $\overline{\lambda^2}$ mit hinreichender Genauigkeit durch die Formel

$$\overline{\lambda^2} = z\,a^2\,\frac{1+\cos\omega}{1-\cos\omega} \tag{24a}$$

ausgedrückt wird, die die Temperatur nicht enthält [und die man aus (22a) dadurch erhält, daß man ζ durch $\cos\omega$ ersetzt].

In Tabelle 11 sind Werte von $\sqrt{\overline{\lambda^2}}/a$, die nach der Formel (24) bei Zimmertemperatur (für $\frac{U_0}{kT} = 6$) für verschiedene z berechnet wurden, Werten gegenübergestellt, die der Hypothese der freien Drehung entsprechen und nach der Formel (24a) ermittelt wurden. Die letzteren Werte sind als falsch anzusehen, wenn $\frac{U_0}{kT}$ die Größenordnung mehrerer Einheiten besitzt.

Tabelle 11

z	16	100	1000
$\sqrt{\overline{\lambda^2}}/a$ nach Formel (24)	8	22	63
$\sqrt{\overline{\lambda^2}}/a$ nach Formel (24a)	14	38	110

Es ist noch anzumerken, daß Formel (24a) nur für nicht zu kleine Werte von $1 - \cos\omega$ gilt, die der Bedingung $z(1 - \cos\omega) \gg 1$ entsprechen. Für $\cos\omega \approx 1$ ist die Größe $\overline{\lambda^2}$ nicht zu z, sondern zu z^2 proportional (eine praktisch nicht biegsame Kette).

§ 7. Mechanische und thermodynamische Eigenschaften hochpolymerer (gummiartiger) Stoffe

Hochpolymere Stoffe, die aus fadenförmigen Molekülen bestehen, besitzen (wenn auch nicht immer, so doch wenigstens in einer Reihe von Fällen) eigenartige mechanische Eigenschaften, und zwar eine außerordentlich große Dehnungselastizität ohne Volumenänderung. Ein Stück Gummi kann z. B. um das 10fache und noch stärker gedehnt werden, wobei sein Elastizitätsmodul (bezogen auf den Anfangsquerschnitt) nur von der Größenordnung 10 kg/cm² ist, d. h. ungefähr um das Hunderttausendfache kleiner ist als bei gewöhnlichen festen Körpern. Man muß hierbei beachten, daß zwischen der Dehnung von Gummi und der eines gewöhnlichen elastischen Körpers ein außerordentlich wichtiger Unterschied besteht, der darin zum Ausdruck kommt, daß im letzteren Falle die Querkontraktion nicht die Längsdehnung kompensiert, so daß die Dehnung von einer Volumenvergrößerung begleitet wird, während bei der Dehnung von Gummi das Volumen praktisch unverändert bleibt. Diesen Unterschied kann man formal darauf zurückführen, daß der POISSONsche Koeffizient bei festen Körpern kleiner als 1/2 ist (in der Regel von der Größenordnung 1/3), während er bei Gummi und ähnlichen „gummiartigen" Stoffen gleich 1/2 ist, d. h. den gleichen Wert besitzt wie bei inkompressiblen Flüssigkeiten.

Es ist noch zu bemerken, daß bei allseitiger Kompression oder Dehnung Gummi sich wie ein gewöhnlicher fester oder flüssiger Körper mit einem Kompressionsmodul in der Größenordnung von $10^5 - 10^6$ kg/cm² verhält. Seine eigenartige hohe Elastizität mit einem Elastizitätmodul von 10 kg/cm² tritt also nur bei solchenDeformationen in Erscheinung, die auf eine reine Formänderung, d. h. auf Schubverformungen, die nicht von einer Volumenänderung begleitet werden, zurückgeführt werden können.

Somit verhält sich Gummi hinsichtlich der hochelastischen Deformation ähnlich wie eine inkompressible Flüssigkeit, die jedoch eine eigenartige Formelastizität besitzt. Diese Formelastizität kann als eine „reversible oder Relaxationsliquidität" charakterisiert werden, wie sie im IV. Kapitel betrachtet wurde und die durch den Relaxationsschubmodul G' und durch den entsprechenden Zähigkeitskoeffizienten oder die Relaxationszeit τ' gekennzeichnet wird, wobei ihre Eigenart in der außerordentlichen Kleinheit von G' besteht. Die Relaxationszeit τ' ist im Falle von Gummi bei Zimmertemperatur annähernd gleich 10^{-7} s.

Die Frage des Molekularmechanismus der hochelastischen Deformation von Gummi wurde durch die Arbeiten einer Reihe von Autoren, in erster Linie von WÖHLISCH, MEYER und später von MARK, GUTH, KUHN und anderen

geklärt[1]). WÖHLISCH und MEYER entwickelten eine thermodynamische Theorie der hochelastischen Deformation, die auf der Annahme basiert, daß bei einer solchen Verformung außer dem Volumen des Körpers auch seine innere (potentielle) Energie W konstant bleibt. Hieraus folgt, daß die der Deformation entgegenwirkende elastische Kraft nicht mit einer Vergrößerung der potentiellen Energie, wie bei den gewöhnlichen festen Körpern, sondern mit einer Verringerung der Entropie verbunden ist, ähnlich wie dies bei idealen Gasen der Fall ist. Bezeichnen wir nämlich die freie Energie eines Gummistückes mit $\psi = W - TS$ und seine Verlängerung mit L, so können wir die elastische Kraft, die bei dieser Verlängerung ohne Volumenänderung hervorgerufen wird, durch die Formel

$$F = \left(\frac{\partial \psi}{\partial L}\right)_{V,T}$$

ausdrücken oder, da die Energie W nur vom Volumen V und nicht von der Verlängerung abhängt, durch :

$$F = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}. \tag{25}$$

Da die Kraft F eine positive Größe ist, muß die Entropie bei einer Vergrößerung der Länge kleiner werden. Hieraus folgt, daß sich Gummi bei einer adiabatischen Dehnung infolge Abgabe von „Strukturwärme", d. h. von Wärme, die mit einer Strukturänderung zusammenhängt, erwärmt. Dieser eigenartige thermodynamische Effekt ist tatsächlich bei Gummi und gummiähnlichen Stoffen (insbesondere in den Muskeln) zu beobachten, wobei diese Körper in einem auffallenden Gegensatz zum Verhalten der gewöhnlichen festen Körper stehen, die bei einer adiabatischen Verlängerung eine Abkühlung erfahren, die durch den Übergang von thermischer Energie in potentielle hervorgerufen wird.

Eine analoge Abkühlung bei einer adibatischen Ausdehnung erfahren auch die gasförmigen Stoffe. Hier wird die Abkühlung jedoch dadurch verursacht, daß die kinetische Energie der Wärmebewegung der Moleküle für die äußere Arbeit verbraucht wird. Formal verhalten sich die Dinge hier ebenso wie beim Gummi, d. h. die Temperaturänderung des Gases bei einer adiabatischen Volumenänderung ist mit einer adiabatischen Änderung seiner Entropie (und nicht seiner Energie) verbunden. Der Unterschied gegenüber Gummi besteht darin, daß die Entropieänderung des Gummis von der Formänderung und nicht von der Volumenänderung abhängt, wie bei den Gasen, und daß diese Änderung zu einer Verringerung bei einer Verlängerung führt, während die Entropie eines Gases bei einer Volumenvergrößerung zunimmt.

---

[1]) E. WÖHLISCH, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg (N. F.) **51**, 53, 1926; **52**, 9, 1927; **52**, 90, 1927; Z. Biol. **87**, 353, 1928; K. H. MEYER, G. v. SUSICH und E. VALKO, Koll. Z. **59**, 208, 1932; E. GUTH und H. MARK, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, IIb, **143**, 445, 1934; W. KUHN, Koll. Z. **76**, 258, 1936.

Der betrachtete thermodynamische Effekt kann quantitativ bestimmt werden, wenn man vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$T dS = dW - F dL + p dV \tag{25a}$$

ausgeht.

Betrachten wir das Volumen und die Gesamtentropie als konstant, so erhalten wir

$$dW = F dL$$

oder, da $dW = c_v dT$ (c_v ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen) ist,

$$dT = \frac{F}{c_v} dL. \tag{25b}$$

Versuchsergebnisse für kleine Verlängerungen stimmen hinreichend mit dieser Beziehung überein und bestätigen die Richtigkeit der ihr zugrunde liegenden Voraussetzung, daß W von L unabhängig ist bei $V = \text{const}$. Sie bestätigen auch die Proportionalität zwischen der elastischen Kraft und der absoluten Temperatur des Körpers (in einem begrenzten Intervall), die sich aus Formel (25) im Zusammenhang mit der Temperaturunabhängigkeit von S ergibt. Der letztere Umstand folgt unmittelbar aus einem Vergleich der Formel (25) mit der Beziehung $\partial F/\partial T = -\partial S/\partial L$, die aus dem Differentialausdruck

$$d\psi = -S\,dT - p\,dV + F dL$$

für die freie Energie folgt. Für die L-Abhängigkeit der Entropie S folgt aus der experimentell beobachteten Proportionalität zwischen F und L (bei nicht zu großen Verlängerungen), daß die Entropie eine quadratische Funktion von L ist:

$$S = -\frac{1}{2} A L^2.$$

Somit kommen wir, ausgehend von der Hypothese, daß die Energie eines Gummistückes von seiner Form unabhängig ist, zu den gleichen Beziehungen, wie wir sie im vorigen Paragraphen für ein einzelnes Makromolekül von Gummi in einer verdünnten Lösung erhalten haben und die in allgemeinen Zügen mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen. Dies kann erklärt werden, wenn wir von der Voraussetzung ausgehen, daß ein gummiartiger Körper eine Lösung linearer Makromoleküle in einem Medium darstellt, das von den gleichen Molekülen gebildet wird, und annehmen, daß einer Dehnung des Körpers als Ganzem im Mittel eine prozentual gleiche Verlängerung der Moleküle in der gleichen Richtung entspricht.

Bei großen Verlängerungen von der Größenordnung 200% und mehr ist die dargelegte Theorie nicht mehr anwendbar; die tatsächlich beobachtete Erwärmung von adiabatisch gedehntem Gummi ist hier wesentlich größer als die berechnete. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Gummi bei starker Dehnung zu kristallisieren beginnt. Diese Kristallisation erfolgt nicht im gesamten Volumen gleichzeitig, sondern zunächst in den Bereichen, in denen die Moleküle regelmäßiger (im Sinne einer Annäherung an eine parallele Lage der Molekülketten) angeordnet sind, und erst später in den übrigen Bereichen. Im Ergebnis beobachtet man anstelle einer Abgabe der latenten

Wärme bei einem bestimmten Dehnungsgrad eine allmähliche Wärmeabgabe in einem mehr oder weniger breiten Dehnungsintervall. Die Dehnung oder, richtiger, die Zugkraft spielt hierbei eine dem äußeren Druck bei der Kristallisation gewöhnlicher Flüssigkeiten analoge Rolle. Mit Anwachsen der Zugkraft — was die Parallelität in der Anordnung der Makromoleküle vergrößert — wird die Kristallisationstemperatur erhöht und die Kristallisation, die bei nichtgedehntem Gummi erst bei relativ tiefer Temperatur erfolgen würde, beginnt bereits bei Zimmertemperatur (was unmittelbar auf dem Röntgenogramm von gedehntem Gummi an der Verdichtung der Beugungsmaxima zu einzelnen Flecken zu beobachten ist). Bei einer Entspannung des Gummis verläuft dieser Prozeß rückwärts, d. h. die kristallisierten Bereiche „schmelzen" allmählich wieder oder, richtiger, sie werden amorph. Diese Amorphisation, die die Verkürzung von stark gedehntem Gummi begleitet, ist deshalb mit einer Wärmeaufnahme, d. h. mit einer Abkühlung verbunden.

Die allmähliche Kristallisation des Gummis bei starken Dehnungen erklärt wenigstens teilweise die Zunahme seiner Härte und offensichtlich auch — bei synthetischem Kautschuk — die Festigkeitserhöhung. Nach A. P. ALEXANDROW spielen die kristallisierten Bereiche hierbei die Rolle einer „aktiven Füllung" (wobei sie in dieser Hinsicht durch Ruß, Zinkoxyd usw. ersetzt werden können) und erhöhen die Zerreißfestigkeit bis zu einem Wert, der bestem natürlichen Kautschuk entspricht (annähernd um das 10fache).

Wir kehren zu dem Fall kleiner Dehnungen des Gummis zurück, die nicht von teilweiser Kristallisation begleitet sind. Wir können dann den Elastizitätsmodul berechnen, der die besonders hohe Elastizität des Gummis charakterisiert, wenn wir von der oben erwähnten Annahme einer Korrelation zwischen der Dehnung der betrachteten Probe als Ganzem und der Verlängerung (in der entsprechenden Richtung) der einzelnen Moleküle, die die Probe bilden, ausgehen. Diese Korrelation muß durch seitliche Bindungen zwischen den Makromolekülen bewirkt werden, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte verursacht werden. Derartige Seitenbindungen treten bei einer außerordentlich großen Zahl von Gliedern auf; über sie wird der Kontakt jedes Makromoleküls mit den benachbarten hergestellt. Hierdurch ist auch die sehr große Zähigkeit der gummiartigen Körper zu erklären.

Die Korrelation zwischen der Dehnung der einzelnen Moleküle und der Deformation des gesamten Gummistückes kann nach KUHN[1]) und WALL[2]) wie folgt formuliert werden:

Im ungedehnten Zustand kann die Verteilung der Moleküle gemäß Formel (18) durch das GAUSSsche Gesetz

$$P_0\, dx\, dy\, dz = C\, e^{-\gamma^2 (x^2+y^2+z^2)}\, dx\, dy\, dz \tag{26}$$

beschrieben werden, wobei $C = \left(\gamma/\sqrt{\pi}\right)^3$ und $\gamma^2 = \frac{3}{2\,a^2 z}$ ist. Wir erinnern uns, daß dieser Ausdruck die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß das eine

[1]) W. KUHN, Koll. Z. **68**, 2, 1934; **76**, 258, 1936.
[2]) F. T. WALL, J. Chem. Phys. **10**, 1932, 1942.

Ende des Moleküls relativ zum anderen Ende Koordinaten besitzt, die im Intervall dx, dy, dz liegen. Wir setzen nun voraus, daß diese isotrope Verteilung der Moleküle hinsichtlich ihrer Konfigurationen bei einer Dehnung des Gummistückes in Richtung der x-Achse im Verhältnis $\alpha = L/L_0$ und einer gleichzeitigen Kompression in Richtung der y- und der z-Achse im Verhältnis $\sqrt{\alpha}$ (was der Konstanz des Volumens entspricht) durch eine anisotrope Verteilung des gleichen GAUSSschen Typs

$$P\,dx\,dy\,dz = C\,e^{-\gamma^2\left[\frac{x^2}{\alpha^2} + \alpha(y^2+z^2)\right]}\,dx\,dy\,dz \tag{26a}$$

ersetzt wird.

Die Entropie eines einzelnen Moleküls in Abhängigkeit von x, y, z wird durch die Formel

$$s = k \ln P_0 = k \ln C - k\,\gamma^2\,(x^2 + y^2 + z^2)$$

gegeben.

Die Entropie des gesamten Systems kann als die Summe dieser Ausdrücke, d. h. durch die Formel

$$S_0 = \iiint s\,P_0\,dx\,dy\,dz$$

für die ungedehnte Probe und durch

$$S = \iiint s\,P\,dx\,dy\,dz$$

für die gedehnte definiert werden.

Setzen wir hier die vorhergehenden Ausdrücke für P_0 und P ein, so erhalten wir nach einfachen Umformungen

$$S - S_0 = Nk\left[\frac{3}{2} - \left(\frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{\alpha}\right)\right],$$

d. h.

$$S - S_0 = \frac{R}{2}\left[3 - \frac{L^2}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L}\right]. \tag{27}$$

Daraus folgt auf Grund der Formel (25) für die Zugkraft:

$$F = RT\left(\frac{L}{L_0^2} - \frac{L_0}{L^2}\right). \tag{27a}$$

Dieser Ausdruck ist nicht nur auf eine gedehnte Probe ($\alpha > 1$) anwendbar, sondern in gleicher Weise auch auf eine komprimierte. Hierbei gibt er die Asymmetrie der Kraft F als Funktion von $L - L_0$ bei erheblichen positiven und negativen Verformungen qualitativ richtig an.

Die vorstehenden Ergebnisse kann man in praktisch gleicher Form einfacher (wenn auch nicht so streng) erhalten, nämlich durch Identifizierung der mittleren Verlängerung der betrachteten Probe mit der mittleren Dehnung der sie bildenden Moleküle, d. h. durch Identifizierung der Verhältnisse L/L und λ/λ_0.

Benutzen wir Formel (18a) für die Entropie der einzelnen Moleküle, ersetzen wir in dieser λ/λ_0 (wobei $\lambda_0 = a \cdot \sqrt{2z/3}$ ist) durch L/L_0 und multiplizieren mit N, so erhalten wir

$$S = R\left(-\frac{L^2}{L_0^2} + 2\ln\frac{L}{L_0}\right), \tag{28}$$

daraus

$$F = 2R\left(\frac{L}{L_0^2} - \frac{1}{L}\right). \tag{28a}$$

Diese Formel kommt (27a) sehr nahe.

Im Grenzfall kleiner Deformationen geht Formel (27a) in

$$F = \frac{3RT}{L_0^2}(L - L_0)$$

über, Formel (28a) in

$$F = \frac{4RT}{L_0^2}(L - L_0).$$

Besitzt die ungedehnte Probe die Form einer Kugel mit dem Durchmesser L_0 und die gedehnte die eines Rotationsellipsoides, und beziehen wir die Kraft F auf die Einheit der Querschnittfläche in der Äquatorebene, die bei kleinen Deformationen gleich $\pi L_0^2/4$ gesetzt werden kann, so erhalten wir auf Grund der Formel

$$\frac{F}{\frac{\pi}{4}L_0^2} = E\,\frac{L - L_0}{L}$$

folgenden Ausdruck für den Elastizitätsmodul:

$$E = \frac{3RT}{\frac{\pi}{4}L_0^3} = \frac{2RT}{V},$$

wobei $V = \pi \cdot L_0^3/6$ das Volumen der Probe ist, d. h. es wird

$$E = 2\,\frac{nkT}{z}, \tag{29}$$

worin n die Gesamtzahl der monomeren Glieder in der Volumeneinheit darstellt. Dieser Ausdruck entspricht Formel (27a). Gehen wir von Formel (28a) aus, so erhalten wir für E den Ausdruck

$$E = \frac{8}{3}\,\frac{nkT}{z}. \tag{29a}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß der Elastizitätsmodul eines gummiartigen Stoffes (annähernd) gleich dem Druck ist, den er im gasförmigen Zustand ausüben würde, wenn er beim Verdampfen nicht in einzelne Glieder aufgespalten würde. Bei $n = 10^{22}\mathrm{cm}^{-3}$ (was der üblichen Konzentration der

„Mikromoleküle" in einem festen oder flüssigen Körper entspricht) und bei Zimmertemperatur ($kT \approx 3 \cdot 10^{-14}$) ist

$$E = \frac{3 \cdot 10^8}{z} \text{ dyn/cm}^2 = \frac{300}{z} \text{ kg/cm}^2,$$

was bei $z \approx 100$ für E einen Wert in der Größenordnung einiger kg/cm² liefert.

Dieses Resultat stimmt größenordnungsmäßig mit den Versuchsergebnissen überein. Von einer genauen quantitativen Übereinstimmung kann bei der vereinfachten Rechenmethode, die hier angewandt wurde, schwerlich die Rede sein.

Die Entstehung der Längsspannung in einem Makromolekül, die durch die Wärmebewegung seiner Glieder verursacht wird, kann man mit Hilfe des Modells eines Zentrifugalregulators (Abb. 53) verdeutlichen, der zwei Glieder der Molekülkette darstellt. Bei einer freien Drehung des Regulators mit der linearen Geschwindigkeit v wird die Zentrifugalkraft $f = m \cdot v^2/r$ hervorgerufen (m ist die Masse des entsprechenden Gewichtes), die senkrecht zur Drehachse gerichtet ist. Zerlegen wir diese in Kräfte, die parallel und senkrecht zu den Gliedern AB und BC gerichtet sind, und zerlegen wir die Längskomponente $f \cdot \sin\theta$ der Kraft weiter in die Komponenten, die parallel und senkrecht zur Drehachse gerichtet sind, so sehen wir, daß die parallelen Komponenten eine Kraft $\frac{m \cdot v^2}{r} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta$ ergeben, die die Strecke AC zu verkürzen sucht. Diese Kraft ist der kinetischen Energie mv^2 der Rotation und damit der Temperatur proportional, wenn die betrachtete Drehung die Wärmebewegung der beiden Glieder darstellt.

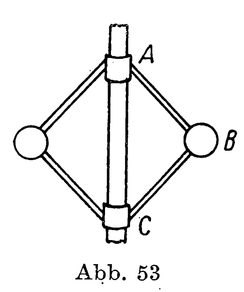


Abb. 53

Das gleiche Ergebnis erhält man auch dann, wenn die Glieder der Kette anstelle der freien Drehung Drehschwingungen ausführen, wie es tatsächlich bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülen oder zwischen den Gliedern ein und desselben Moleküls der Fall ist.

Im letzteren Falle, d. h. bei einer begrenzten Drehung (bei Drehschwingungen), die durch die Wechselwirkung zwischen den Gliedern ein und derselben Kette verursacht ist und die durch die Aktivierungsenergie U_0 charakterisiert wird, kann der Elastizitätsmodul sehr einfach mit Hilfe der bereits benutzten Analogie zwischen den Konfigurationen der Moleküle und einer Diffusion bestimmt werden.

Setzen wir

$$\overline{\lambda^2} = 6Dz$$

(die Zeit t ist durch die Gesamtzahl z der Glieder ersetzt) und benutzen wir Formel (22b), so erhalten wir

$$D = \frac{a^2}{3(1-\zeta)(1-\cos\omega)}.$$

Die statistische Länge einer Kette, die durch die äußere Kraft f gedehnt wird, kann mit Hilfe der Formel

$$\overline{\Delta} = \frac{D}{kT} f z$$

für den Mittelwert der Verschiebung eines Teilchens nach der Zeit z in der Richtung der Kraft f bestimmt werden $\left(\frac{D}{kT} = \alpha \text{ ist die Beweglichkeit des Teilchens}\right)$. Ein Maß für den Elastizitätsmodul ist hierbei das Verhältnis $f/\overline{\Delta}$, das in unserem Falle gleich

$$\frac{3\,kT\,(1 - \cos\omega)\,(1 - \zeta)}{z a^2} = 3\,\frac{1 - \cos\omega}{z a^2 U_0}\,(k\,T)^2$$

ist, während es bei freier Drehung der Glieder gleich

$$\frac{6\,kT}{a^2 z}\,\frac{1 - \cos\omega}{1 + \cos\omega}$$

ist.

Somit ist der Elastizitätsmodul bei einer gehemmten Drehung der Glieder im Verhältnis $\frac{k\,T}{2\,U_0} \cdot (1 + \cos\omega)$, d. h. annähernd auf 1/6, verkleinert und ist außerdem nicht der ersten, sondern der zweiten Potenz der Temperatur proportional[1]).

Das letzte Ergebnis wird durch die neuesten Messungen von KARGIN[2]) bestätigt.

Zum Schluß betrachten wir kurz das Problem der Zähigkeit von polymeren Stoffen in reiner Form. Nach den Versuchen von FLORY[3]) wird der Zähigkeitskoeffizient für geschmolzene Paraffine mit einer Gliederzahl z von 10 bis 100 durch die übliche Formel

$$\mu = A\,e^{\frac{W}{kT}}$$

ausgedrückt, in der der Faktor A mit der Gliederzahl z nach der Formel

$$A = A_0\,e^{a\sqrt{z}}$$

wächst und die Aktivierungsenergie W (für $z \gg 1$) nicht von z abhängt.

Das letzte Ergebnis wird nach EYRING[4]) dadurch erklärt, daß sich lange Molekülketten nicht als Ganzes verschieben, sondern sozusagen „in Einzelteilen“, wobei an jeder partiellen Verschiebung nur eine begrenzte Anzahl von Gliedern beteiligt ist. Diesen Prozeß kann man mit der Fortbewegung einer Raupe vergleichen. Unter diesen Bedingungen muß die Aktivierungs-

---

[1]) Im russischen Original ist die vorstehende Ableitung teilweise fehlerhaft. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

[2]) Vortrag auf der Konferenz über hochpolymere Stoffe, 1943.

[3]) P. J. FLORY, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1057, 1940.

[4]) W. KAUZMAN u. H. EYRING, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3113, 1940.

energie der Anzahl z_1 der Glieder proportional sein, die an der elementaren Verschiebung beteiligt sind, und kann nicht von z abhängen, wenn $z \gg z_1$ ist. Indem er $W = Uz_1$ setzt, wobei U die Aktivierungsenergie für einfache Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Methan oder Äthan) ist, erhält EYRING für z_1 Werte von der Größenordnung 6—8.

Die experimentell von FLORY gefundene exponentielle Abhängigkeit des Faktors A von der Gliederzahl z findet in dem Schema von EYRING keine Erklärung. Sie kann auf Grund von Überlegungen erklärt werden, die wir oben bei der Untersuchung der Frage nach der Abhängigkeit der Zähigkeit einer Lösung von Makromolekülen in einer gewöhnlichen Flüssigkeit von der Konzentration dieser Makromoleküle anstellten. Nach der Formel von EINSTEIN vergrößert ein Anwachsen der Konzentration um dn die Zähigkeit um

$$d\mu = \mu_0 \gamma \varphi \, dn,$$

wobei μ_0 der Wert von μ bei $n = 0$ ist.

Dieses Ergebnis bezieht sich nur auf sehr geringe Konzentrationen. Eine Verallgemeinerung auf den Fall großer Konzentrationen des gelösten Stoffes kann man am einfachsten und natürlichsten dadurch erhalten, daß man auf der rechten Seite der letzten Formel μ_0 durch μ ersetzt. Hängen hierbei γ und φ nicht von n ab, so finden wir durch Integration der erhaltenen Gleichung

$$\mu = \mu_0 \, e^{\gamma \varphi n}.$$

Wir bemerken hierzu, daß φ das Volumen eines Makromoleküls darstellt und n die Anzahl der Makromoleküle in der Volumeneinheit ist; wir erhalten daher

$$\mu = \mu_0 \, e^{\gamma}.$$

Um dieses Ergebnis an die Meßwerte von FLORY anzugleichen, muß man voraussetzen, daß der Parameter γ der Quadratwurzel aus dem Polymerisationsgrad $\sqrt{z}$ proportional ist. Diese Voraussetzung ist nicht willkürlich, sondern stimmt qualitativ für fadenförmige Teilchen mit der Formel (11a) überein[1]). Übereinstimmung ist auch mit den Versuchsergebnissen von STAUDINGER zu verzeichnen, wenn auch der Parameter γ nach diesen Werten eher der ersten Potenz von z als $\sqrt{z}$ proportional sein müßte.

Benutzen wir die Beziehung $\mu = G \cdot \tau$ zwischen dem Zähigkeitskoeffizienten und dem Schubmodul und betrachten wir den Schubmodul hochpolymerer Stoffe als vom Polymerisationsgrad unabhängig (was in voller Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen steht), so hängt die Relaxationszeit τ exponentiell vom Polymerisationsgrad ab:

$$\tau = \tau_1 \, e^{a\sqrt{z}},$$

wobei τ_1 die Relaxationszeit der monomeren Flüssigkeit ist. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem überein, das wir oben für die Relaxationszeit gefunden haben, die die Rückkehr eines gedehnten Gummistückes zu seiner ursprüng-

[1]) Aus Formel (11a) erhält man γ ungefähr proportional zu $z/\ln z$, was für z in der Größenordnung 100 ähnliche γ-Werte ergibt. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

lichen Länge (Form) beim Aufhören der Zugkraft beschreibt und die, wie Formel (21b) zeigt, der Anzahl der Glieder direkt proportional ist. Hierin liegt jedoch nichts Merkwürdiges, da sich die beiden Relaxationszeiten auf verschiedene Prozesse beziehen und daher im allgemeinen ganz verschieden sein müssen. Die MAXWELLsche Relaxationszeit $\tau = \mu/G$, die mit der irreversiblen Fluidität eines hochpolymeren amorphen Körpers zusammenhängt, ist von der „Struktur"-Relaxationszeit zu unterscheiden, die wir im § 6 betrachtet haben und die mit der reversiblen Fluidität des gleichen Körpers zusammenhängt (vgl. IV. Kapitel, § 5). Somit widersprechen die Ergebnisse dieses Paragraphen denen des § 6 nicht.

Wir bemerken noch, daß für $z \approx 1000$ und $\tau' = 10^{-10}$ s (was einer monomeren Flüssigkeit bei Zimmertemperatur entspricht) die nach Formel (21 b) berechnete Strukturrelaxationszeit von der Größenordnung 10^{-7} s ist. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den experimentellen Daten überein, die KORNFELD bei der Untersuchung der erzwungenen Schwingungen eines Gummistückes bei Zimmertemperatur erhielt. Bei einer Temperatur von —60°C wächst die betrachtete Relaxationszeit annähernd auf 1 s an, so daß der Gummi seine hochelastischen Eigenschaften verliert.

Die MAXWELLsche Relaxationszeit ist so groß, daß Gummi bei Zimmertemperatur zu gewöhnlichem (irreversiblem) Fließen überhaupt nicht fähig ist.

§ 8. Das Vulkanisieren von Gummi und die Theorie der Muskeltätigkeit

Gummi gewinnt man aus natürlichem oder künstlichem Kautschuk durch den sogenannten Vulkanisierprozeß, bei dem eine Einlagerung von Schwefelatomen erfolgt, die die verschiedenen Molekülketten miteinander verbinden, soweit sie Doppelbindungen enthalten.

Die Anzahl derartiger Seitenbindungen pro Kette hängt von der Zahl der ungesättigten Glieder (die Doppelbindungen enthalten) und von der Zahl der eingelagerten Schwefelatome ab. Bei vulkanisiertem Gummi beträgt sie in der Regel ungefähr ein Prozent.

Das Vulkanisieren führt zu einem starken Anwachsen der Zähigkeit des Gummis und zu einer Vergrößerung seiner „Härte", d. h. des Elastizitätsmoduls (Schubmoduls). Bei weiterer Erhöhung des Schwefelgehaltes verbinden sich die Molekülketten untereinander zu einem dreidimensionalen Netz, wodurch die für Gummi charakteristische hohe Elastizität völlig verloren geht. Anstelle von Gummi erhalten wir dann einen festen Körper mit den üblichen mechanischen Eigenschaften — den Hartgummi.

Die Ursache dieser Veränderungen ist leicht zu erklären, wenn wir von der Annahme ausgehen, daß sich die einzelnen Bereiche einer jeden Molekülkette, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verbindungspunkten zu zwei anderen Ketten liegen, genau wie freie Molekülketten mit entsprechend verkürzter Länge verhalten, die miteinander durch VAN DER WAALSsche Kräfte verbunden sind. Es wurde ja oben gezeigt, daß der Elastizitätsmodul von Gummi seinem Polymerisationsgrad z umgekehrt proportional ist. Ist jede Kette mit

anderen Ketten, die die erste überschneiden, in s gleichweit voneinander entfernten Punkten durch Schwefelbrücken verbunden, so ist diese Kette hinsichtlich des Elastizitätsmoduls s Ketten äquivalent, die jeweils aus $z' = z/s$ Gliedern bestehen. Somit wächst der Elastizitätsmodul durch Einführung dieser Brücken auf das s-fache.

Die dargelegten Überlegungen können zur Erklärung einer überaus interessanten Erscheinung herangezogen werden, deren Mechanismus bisher noch nicht vollständig untersucht wurde, nämlich der Muskelkontraktion[1]).

Die Muskeln bestehen aus einem Stoff — dem Myosin —, der dem Gummi oder, richtiger, dem Kautschuk hinsichtlich des Molekularaufbaues sehr ähnlich ist. Die Myosinmoleküle stellen nämlich lange Ketten dar, die durch Polymerisation oder, genauer, durch Kondensation von Aminosäuren gebildet werden. Dies erklärt gleichzeitig auch eine Reihe von charakteristischen Ähnlichkeiten zwischen den mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften von Gummi und Muskeln im normalen (nicht erregten) Zustand. So ist z. B. bekannt, daß der Elastizitätsmodul eines Muskels im nichterregten Zustand für Verformungen ohne Volumenänderung annähernd 10 kg/cm^2 beträgt, d. h. er besitzt die gleiche Größenordnung wie für gewöhnlichen Weichgummi. Wird der Muskel unter dem Einfluß irgendeiner äußeren Kraft gedehnt (wobei er im Ruhezustand bleibt), so erwärmt er sich ähnlich wie Gummi, während seine Verkürzung (ohne Erregung) von einer Abkühlung begleitet ist.

Die besondere Eigenschaft der Muskeln, die sie von Gummi unterscheidet, besteht darin, daß sie aus dem normalen (weichen) Zustand in einen erregten (harten) Zustand übergehen können, wobei dieser Übergang in der Regel zu einer Kontraktion des Muskels führt, wenn seine Länge nicht durch eine äußere Kraft konstant gehalten wird. Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Mechanismus der Muskelerregung dem Vulkanisationsmechanismus analog ist, d. h. in einer Verbindung der Myosinketten durch Teilchen irgendeines Stoffes besteht, der in den Muskeln enthalten ist und hier die Rolle des Schwefels spielt. Dieser Prozeß unterscheidet sich von der gewöhnlichen Vulkanisation durch seine Reversibilität, die die Rückkehr des Muskels in den ursprünglichen Ruhezustand durch Trennung der Seitenbrücken, die beim Erregungsprozeß entstehen, bewirkt. Die Tatsache, daß die Erregung eines Muskels in der Regel mit einer Verkürzung desselben verbunden ist, ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß die Muskeln im Ruhezustand durch die Knochen oder andere Gewebe, auf die sie sich stützen, etwas gedehnt sind. Dieser Dehnung ΔL entspricht im Ruhezustand des Muskels eine relativ schwache Spannung $E \cdot \Delta L/L$, die gleich der äußeren Kraft F ist. Wächst das Modul E infolge eines der Vulkanisation analogen Prozesses, so wird dieses Gleichgewicht gestört, wodurch der erregte Muskel eine Verkürzung erfährt. Die Verhärtung des Muskels bei seiner Erregung ist eine unmittelbare Auswirkung der dabei eintretenden Erhöhung des Elastizitätsmoduls.

---

[1]) J. I. Frenkel Acta Physicochim. USSR **9**, 251, 1938.

Die Tatsache, daß die Myosinmoleküle aus dem gedehnten in den verkürzten Zustand übergehen können, wurde experimentell von ASTBURY[1]) mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse festgestellt. Die verkürzte Modifikation ergibt sich dabei nach ASTBURY durch Zusammenrollen dreier aufeinanderfolgender Glieder (deren jedes von einem Aminosäurerest gebildet wird) zu einem nahezu geschlossenen Ring (unter Beibehaltung der Valenzwinkel). Ein solches Bild würde zu der oben angegebenen kinetischen Theorie der Muskelkraft im Widerspruch stehen, wenn die Verkürzung des Myosinmoleküls über seine gesamte Länge die gleiche wäre, wie dies ASTBURY offensichtlich annimmt. In Wirklichkeit ist sein Röntgenogramm jedoch durchaus mit der Annahme vereinbar, daß sich nur ein bestimmter Teil der monomeren Glieder, die die polymere Myosinkette bilden, gemäß der Vorstellung von ASTBURY zusammenrollt, während die übrigen Glieder ihre gestreckte Konfiguration beibehalten. Besteht die Myosinkette aus z-Gliedern, von denen $3x$ zusammengerollt und die übrigen $z - 3x$ gestreckt sind, so hat sie eine gewisse Länge $L(z, x)$, die annähernd gleich $(z - 2x)a$ ist, wobei a die Länge des monomeren Gliedes darstellt. Diese Länge kann im allgemeinen auf sehr viele verschiedene Weisen erreicht werden, die verschiedenen Anordnungen der zusammengerollten Bereiche längs der Kette entsprechen. Die Anzahl $P(z, x)$ äquivalenter Anordnungen wächst mit steigendem x bis zu einem Maximalwert. Um uns eine Vorstellung von dieser Abhängigkeit zu machen, vereinfachen wir das Problem, indem wir annehmen, daß sich jedes Glied einzeln zusammenrollen kann. Dann ist die Anzahl der äquivalenten Konfigurationen gleich

$$P(z, x) = \frac{z!}{x!\,(z - x)!}$$

und erreicht bei $x = z/2$ ein Maximum. Der Logarithmus von $P(z,x)$ stellt nun, mit der BOLTZMANN-Konstanten multipliziert, ein Maß für die Entropie dar, die der Länge $a(z - x)$ des Moleküls entspricht. Führen wir die freie Energie $\psi = W - TS$ der Kette ein und betrachten wir ihre Energie W als von x unabhängig (was den Anschauungen von ASTBURY nicht widerspricht), so erhalten wir zwischen der Länge der Kette und ihrer Spannung eine Beziehung der gleichen Form wie jene, die wir oben für Gummi mit Hilfe des „Zollstock"-Modells erhielten. Diese Beziehung ändert sich nicht wesentlich, wenn wir eine kleine Aktivierungsenergie für den Übergang aus der gestreckten in die zusammengerollte Form einführen. Die entsprechende Korrektur ist jener analog, die wir oben bei der Betrachtung des Modells einer Molekülkette mit gehemmter Drehung (Torsion) einführten.

---

[1]) W. T. ASTBURY, Proc. Roy. Soc. (A) **170**, 69, 1939. (D. Red. d. dtsch. Ausg.)

SACH- UND NAMENREGISTER